АВТОМАТИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

МОСКВА · 1961

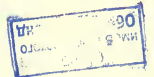
СПЕЦИАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКОЕ БЮРО
АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ПРИБОРОСТРОИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
(ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОБЛАСТНОЕ ПРАВЛЕНИЕ)

АВТОМАТИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

Москва 1961



Решения XXI съезда КПСС и Июньского пленума ЦК КПСС (1959 г.) рассматривают комплексную механизацию и автоматизацию производственных процессов как основное средство технического прогресса, без которого невозможны высокие темпы дальнейшего роста производительности труда. Для успешного решения задач автоматизации предусматривается всемерное увеличение производства средств автоматизации и приборов и обеспечение единой технической политики и усиления координации работ в этой области.

Среди средств автоматизации и приборов контроля аналитические приборы, в том числе, газоанализаторы, занимают особое место. Они позволяют автоматизировать множество важнейших производственных процессов не по косвенным показателям (температура, давление, расход, уровень и т. п.), неоднозначно характеризующим качество промежуточной и окончательной продукции, а непосредственно по составу сырья и промежуточных и конечных продуктов.

Большую роль автоматические газоанализаторы играют в различных отраслях науки: химии и физической химии, биологии и медицине, геологии, физике атмосферы, астрофизике и др.

Газоанализаторы имеют также первостепенное значение для осуществления контроля за взрывоопасными и токсическими концентрациями газов и паров в воздухе, что необходимо для обеспечения нормальных условий работы во многих производствах.

В области отечественного газоаналитического приборостроения достигнуты, особенно за последнее десятилетие, значительные успехи. Создана научно-исследовательская, опытно-конструкторская и экспериментально-производственная база, укомплектованная высококвалифицированными кадрами. Выполнен значительный объем научных исследований, создавших теоретическую базу для газоаналитического приборостроения, осуществлено большое количество разработок разнообразных моделей газоанализаторов самого различного назначения.

Однако эти достижения не получили еще достаточного распространения, в связи с чем назрела необходимость широко ознакомить заинтересованные организации и инженерно-техническую общественность с работами, проводимыми в СССР в области газоаналитического приборо-

строения, а также наметить основные задачи и направления его развития на ближайшие годы.

Учитывая это, Ленинградское областное правление Научно-технического общества приборостроительной промышленности и Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения Академии наук СССР провели научно-техническую конференцию по автоматическим газоанализаторам, которая состоялась 9—14 мая 1960 г. в Ленинграде и явилась первой всесоюзной конференцией, посвященной данному вопросу.

Настоящий сборник составлен по материалам этой конференции, охватывающим широкий круг вопросов.

Выпуск настоящего сборника представит несомненный интерес для большого числа инженеров и научных работников и в известной мере восполнит пробел, существующий в литературе по автоматическому газовому анализу.

Подготовка сборника к печати осуществлена в Специальном конструкторском бюро аналитического приборостроения Академии Наук СССР.

Редакционная коллегия

В. А. ПАВЛЕНКО

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ В СССР

Газоаналитические приборы, вместе с другими приборами, входящими в группу аналитических, имеют первостепенное значение для автоматизации производства.

Характерной особенностью современного этапа автоматизации производственных процессов является стремление к получению высококачественного продукта при минимальном участии человека в управлении производством.

Наиболее прямо качество продуктов производства характеризуется их химическим и физическим составом и структурой. Однако в подавляющем большинстве случаев контроль над производственными процессами и управление ими осуществляются по косвенным показателям, т. е. по температуре и давлению материальных и энергетических потоков, а также по их уровню, расходу, количеству, скорости и т. п.

В то же время, по мере повышения требований к показателям производства при создании систем автоматического управления производственными процессами, прямые показатели качества продукта — его состав и свойства — более предпочтительны, нежели косвенные, неоднозначно определяющие качество продукта. Поэтому роль аналитических приборов как средств автоматизации сильно возрастает.

Особое значение аналитические приборы приобретают в связи с возможностью применения средств машинной вычислительной техники.

Непрерывный анализ состава сырья и полупродуктов на различных этапах производства, осуществляемый автоматическими анализаторами, позволяет создать систему «предвосхищающего» контроля (типа регулирования по производной). Сигналы об изменении состава сырья или полупродуктов, выдаваемые автоматическими анализаторами, могут быть введены в вычислительную машину, дающую задания автоматическим регуляторам, установленным на последующих по ходу технологического процесса участках. Все это вместе позволяет поддерживать во всех случаях оптимальный режим производственного процесса.

Таким образом, приборы, осуществляющие анализ состава и определение свойств сырья, полупродуктов и конечного продукта, в сочетании

с электронными математическими машинами являются основой наиболее совершенной формы комплексной автоматизации производственных процессов. Вот почему развитию этих двух отраслей приборостроения — аналитических приборов и вычислительных машин — в Советском Союзе уделяется исключительное внимание.

Аналитическое приборостроение — наиболее сложная область приборостроения. Ни в какой другой области приборостроения не используется такое огромное разнообразие физико-химических принципов, как при построении аналитических приборов, в частности, газоанализаторов. Это вытекает из самого существа аналитических задач, для решения которых, как правило, необходим избирательный анализ одного или нескольких компонентов, входящих в состав сложной многокомпонентной среды. Каждая составная часть этой среды обладает своими, присущими только ей, физическими и химическими свойствами. Поэтому при построении аналитических приборов приходится использовать наиболее специфические свойства анализируемого компонента или характеристики того или иного свойства, отличающие этот компонент от других.

Задача анализа разнообразных по своему составу веществ усложняется еще тем, что анализируемые среды могут находиться в самых различных условиях по температуре, давлению, влажности, наличию механических примесей и т. п.

Отсюда вытекает исключительное разнообразие номенклатуры аналитических приборов и в то же время ограниченность применения тех или иных типов или отдельных образцов.

Укрупненно аналитические приборы могут быть сведены в следующие основные группы: газоанализаторы, хроматографы для газов и жидкостей, масс-спектрометры, радиоспектрометры, концентратометры для жидкостей, pH-метры и оксредметры, плотномеры для газов и жидкостей, влагомеры, вискозиметры, дымномеры и пыльномеры.

В силу ряда причин эти группы имеют крайне неодинаковое распространение в технике и различную степень освоения. Так, например, если отечественные газоанализаторы и масс-спектрометры выпускаются серийно в довольно значительных количествах, то выпуск промышленных хроматографов, pH-метров, радиоспектрометров, газовых плотномеров и др. весьма ограничен.

В свою очередь группа газоаналитических приборов может быть разбита на ряд подгрупп, каждая из которых основана на использовании тех или иных физических или химических свойств газов.

Характерно, что при построении газоанализаторов используются свойства веществ и методы, лежащие в основе аналитических приборов других групп. Примером могут служить широкоприменяемые масс-спектрометрические газоанализаторы, хроматографы и плотномеры.

В таблице представлены основные группы и подгруппы автоматических и полуавтоматических газоанализаторов.

Эти группы и подгруппы имеют различную значимость, а приборы, относящиеся к ним,— различные измерительные характеристики и различные эксплуатационные качества. Применение этих приборов различно, так же как различна степень их универсальности.

Так, например, термомагнитный метод, получивший развитие со времени работ немецких ученых Зенфтлебена и Лерера в 30—40-х гг., применим только для анализа кислорода и двуокиси азота, обладающих значительными парамагнитными свойствами, тогда как остальные газы слабопарамагнитны или диамагнитны. Газоанализаторы, построенные на основе этого метода, сравнительно просты конструктивно, надежны в работе, имеют высокую чувствительность, малую инерционность показаний

Механические	Тепловые	Магнитные	Электрические	Оптические	Масс-спектрометрические	Адсорбционные
Плотномерные Вискозиметрические Звуковые и ультразвуковые Объемно-манометрические Диффузионные	По теплопроводности или термокондуктометрические Термохимические Дистилляционные и ректификационные	Магнитно-механические Термо-магнитные	Ионизационные, в том числе радиоактивные Электрохимические: а) кондуктометрические (по электропроводности); б) гальванические; в) потенциометрические, в том числе деполяризационные	Интерферометрические Абсорбциометрические (лучепоглощающие): а) ультрафиолетовые; б) фотоколориметрические; г) инфракрасные; д) радиоспектроскопические (микроволновые) Фотометрические Эмиссионные (излучательные): а) радиационные; б) спектрофотометрические	Газоаналитические масс-спектрометры	Газовые хроматографы

и незначительные погрешности. В Советском Союзе создана большая номенклатура термомагнитных газоанализаторов, выпускаемых различными организациями и предприятиями. Приборы этой группы доведены до высокой степени совершенства.

Оптико-акустический метод анализа, впервые предложенный советским ученым М. Л. Вейнгеровым в 30-х годах и получивший развитие в ряде стран под названием инфракрасного, хотя и является одним из наиболее универсальных методов, применим, однако, также не во всех случаях и годен для анализа только тех газов, которые способны поглощать инфракрасные излучения. Он не пригоден, в частности, для анализа одноэлементных газов: водорода, азота, кислорода и других. Приборы, основанные на этом методе, более сложны и требуют квалифицированного обслуживания.

Исключительные возможности, в частности для одновременного анализа многих компонентов в сложных газовых смесях, дает масс-спектрометрический метод. Однако масс-спектрометрические газоанализаторы имеют низкий порог чувствительности, сложны по своим схемам и конструкции, дороги и требуют весьма квалифицированного обслуживания при эксплуатации.

Весьма просты по своему принципу, схеме и конструкции газоанализаторы по теплопроводности. Они удобны в эксплуатации, дешевы, но в то же время область их применения ограничена анализом двухкомпонентных смесей газов, имеющих различные теплопроводности.

Все эти особенности предъявляют к разработчикам аналитических приборов определенные требования. Разработчики аналитических приборов должны свободно разбираться в физико-химической сущности тех или иных аналитических задач, целесообразно выбирать те или иные методы анализа, те или иные схемные и конструктивные решения, умело сочетать различные методы, используя в ряде случаев сложные измерительные схемы.

Большая номенклатура газоаналитических приборов требует достижения высокой степени унификации и нормализации. Унификация и нормализация должны проводиться в пределах не только отдельных типов приборов, но и всей номенклатуры газоаналитических приборов — разрабатывающихся и выпускающихся.

При разработке газоаналитических приборов первостепенное внимание необходимо уделять различным устройствам, подготавливающим газовую смесь для анализа. В производственных условиях в большинстве случаев нельзя подать газ в газоанализатор без изменения его давления, температуры, освобождения газовой смеси от содержащихся в ней влаги, пыли и смол. В ряде случаев необходимо производить очистку газовой смеси от агрессивных примесей, а также применять устройства, служащие для побуждения, поддержания и измерения расхода и т. д.

Все сказанное поясняет существенные особенности аналитического и в том числе газоаналитического приборостроения. При этом следует отметить, что эти особенности можно более или менее точно сформулировать лишь сегодня, когда достигнут достаточно высокий уровень этой области техники, когда развитая и технически совершенная промышленность предъявляет определенные требования к контролю и автоматизации, когда важнейшим этапом дальнейшего развития производства является автоматизация технологических процессов.

Газовый анализ имеет первостепенное значение в производственных процессах многочисленных отраслей промышленности: в атомной и тепловой энергетике, металлургии черных и цветных металлов, специальной

металлургии, коксохимическом производстве, газовой промышленности, нефтепереработке и нефтехимии. Кроме того, он находит все большее применение в основной, прикладной и специальной химии и особенно в химии высокомолекулярных соединений и синтетических материалов.

Из всех видов анализа в производственных условиях анализ газов является наиболее доступным благодаря возможности непрерывного отбора пробы непосредственно из технологического потока. Анализ твердых веществ и материалов представляет определенную трудность, так как осуществление непрерывного анализа в этом случае значительно осложнено.

Анализ газов в производственных условиях должен быть, по возможности, непрерывным, кратким во времени, осуществляться автоматически с помощью приборов и аппаратов, сравнительно несложных, приспособленных для работы в промышленных условиях и не требующих квалифицированного обслуживания.

В Советском Союзе аналитическое приборостроение начало развиваться позже других отраслей.

Наиболее благоприятно сложилось в СССР развитие газоаналитического приборостроения. Своим возникновением автоматические газоанализаторы обязаны потребностям котельных электростанций, где они получили применение для контроля полноты сгорания по составу отходящих газов.

Первый автоматический газоанализатор (объемно-манометрического типа) на двуокись углерода был запатентован в Швеции в 1897 г. Второй газоанализатор был запатентован в Германии в 1904 г. Это был газоанализатор на водород, основанный на измерении теплопроводности. До начала 20-х годов эти два вида газоанализаторов оставались практически единственными, причем первый из них именовали химическим автоматическим газоанализатором, а второй — электрическим. Лишь во второй половине 20-х годов начали появляться автоматические газоанализаторы, основанные на других принципах действия, в частности, термохимические.

Первые газоанализаторы в Советском Союзе появились в 20-х годах. В числе их следует упомянуть газоанализатор Ю. Д. Соколова-Вишневского, выпускавшийся в Ленинграде в 1925 г. под индексом ЮС-2; газоанализатор типа ГАЗ М. Д. Языкова и проф. А. В. Улитовского, выпускавшийся в 1929 г., и газоанализатор типа ГЛ-2 Н. А. Львова, выпускавшийся в 1930—1932 гг. Перечисленные газоанализаторы были предназначены для анализа двуокиси углерода в интервале 0—20% и суммы окиси углерода и водорода в количестве 0—4% в отходящих дымовых газах топок котлов.

В 30-х годах, как уже упоминалось, профессором М. Л. Вейнгеровым был разработан оптико-акустический метод анализа газов и созданы первые образцы газоанализаторов этого типа. К этому же времени относятся многообразные работы М. М. Файнберга, который наиболее полно изложил основы теории автоматических газоанализаторов и разработал ряд приборов.

Значительное развитие получили работы по созданию и выпуску отечественных газоанализаторов в Ленинграде в период 1936—1941 гг. На заводе «Теплоприбор» Б. Б. Ершовым, Н. А. Львовым, Д. Л. Оршанским, Н. В. Виноградовым, Н. Д. Михайловым и другими были разработаны и выпускались серийные объемно-манометрические газоанализаторы (повторявшие в какой-то степени германские образцы газоанализаторов типа Моно и типа Адос) и первые образцы серийных газоанализаторов, основанных на измерении теплопроводности и термохимиче-

ских, получивших наименование «электрических газоанализаторов» (по принципу объединявших их электрических измерительных схем) *.

После Великой Отечественной войны были созданы Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения Академии наук СССР в Ленинграде и Опытно-конструкторское бюро автоматики Государственного комитета Совета Министров СССР по химии в Москве, ставшие ведущими организациями по созданию отечественных газоаналитических приборов.

ОКБ автоматики Государственного комитета Совета Министров СССР по химии сосредоточило свои работы в области химической промышленности, СКБ аналитического приборостроения Академии наук СССР — в области разработки приборов для нефтяной, металлургической и угольной промышленности и, в особенности, для ряда специальных отраслей народного хозяйства. В последние годы СКБ аналитического приборостроения, кроме этого, выполняет ряд работ в важнейших направлениях научного приборостроения, а именно в области масс-спектрометрии и радиоспектроскопии.

Работы по газоаналитическому приборостроению продолжались и в ряде других научно-исследовательских и конструкторских организаций. В числе их следует упомянуть Институт автоматики и телемеханики АН СССР, Центральную лабораторию автоматики треста «Главпроектмонтажавтоматика», Уральский научно-исследовательский химический институт, трест «Севзапмонтажавтоматика» и другие. Однако разработка газоанализаторов в этих организациях ведется попутно с другими работами и не имеет по своему объему определяющего значения для развития отрасли.

За истекшее десятилетие СКБ аналитического приборостроения и ОКБ автоматики выполнили большой объем самостоятельных работ, определивших развитие газоаналитического приборостроения в Советском Союзе.

Характерной особенностью работ по газоаналитическому приборостроению, осуществляемых в Советском Союзе, является тенденция к созданию приборов с высокими измерительными характеристиками на основе использования наиболее совершенных схем сравнения, т. е. нулевых (компенсационных) схем.

Другой характерной особенностью отечественных работ в области газового анализа является развитие методов анализа, наиболее перспективных для широкого промышленного использования, т. е. наиболее универсальных, и создание приборов и вспомогательных устройств к ним, в максимальной степени работоспособных в реальных условиях эксплуатации.

Эти особенности резко отличают работы, выполняемые в Советском Союзе, от работ, выполнявшихся и выполняемых за рубежом.

Рамки настоящего обзора не позволяют привести исчерпывающие данные по сопоставлению технического уровня разработок и производства газоаналитических приборов в СССР и за рубежом. Однако можно с уверенностью утверждать, что по развитию ряда методических направлений и разработкам ряда образцов аналитических приборов Советский Союз явно опередил уровень зарубежной техники.

За рубежом разработкой газоаналитических приборов занимается множество разнообразных фирм, в общем объеме работ которых газо-

* В настоящее время, когда подавляющее большинство газоанализаторов основывается иа электрическом измерении иеэлектрнческих величии, под электрнческими газоанализаторами понимаются только те приборы, в которых мерой измереиия коицентрации аиализируемого газа является та или ниая электрнческая величиим (см. таблицу).

анализаторы занимают незначительное место. Характер работы этих фирм обычно вытекает из условий того или иного частного заказа и из конкретных возможностей. Широкообъемлющее и комплексное решение задач нехарактерно для зарубежных фирм. Не случайно поэтому, что зарубежные фирмы поставляют большое число газоанализаторов без вспомогательных устройств, необходимых для подготовки газа к анализу, предоставляя решение этого вопроса самим потребителям.

Нам неизвестны за рубежом опытно-конструкторские и производственные организации, которые занимались бы комплексными работами в области аналитического или газоаналитического приборостроения в различных направлениях и в столь широких масштабах, как это делается в СССР. Неизвестны также и организации, в работе которых было бы единое направление, обеспечивающее наиболее универсальное решение задач производственного контроля.

Говоря о характерной особенности газоаналитического приборостроения в Советском Союзе, связанной с созданием приборов с высокими измерительными характеристиками, можно привести в качестве примера газоанализаторы, основанные на различных методах измерения.

Распространенные за рубежом газоанализаторы по теплопроводности, а также термомагнитные и термохимические газоанализаторы построены на основе электрических схем неуравновешенных мостов постоянного тока с магнитоэлектрическим вторичным прибором. Эти схемы требуют наличия стабилизированных источников постоянного тока и имеют чувствительность, ограниченную чувствительностью применяемого магнитоэлектрического прибора.

Лишь некоторые фирмы с целью повышения измерительных характеристик газоанализаторов этой группы переходят на нулевой метод измерения и выпускают газоанализаторы по теплопроводности, комплектуя их автоматическими самоуравновешивающимися потенциометрами и мостами типового исполнения. Отдельные фирмы применяют автоматические компенсаторы по схеме Линдека-Ротэ, т. е. с постоянным компенсационным сопротивлением и изменяющимся компенсирующим током, сила которого является мерой измеряемой э.д.с. или падения напряжения. Единственным обоснованием целесообразности применения таких приборов, принципиально менее точных, чем автоматические потенциометры, является возможность построения схемы автоматического прибора с выходом на обычный серийный типовой микро- или миллиамперметр.

Однако применение потенциометров (по классической схеме Поггендорфа) и компенсаторов (по схеме Линдека-Ротэ) не решает все же основной задачи, вытекающей из существа работы газоаналитических нелинейных мостовых схем: устранение кубической зависимости показаний газоанализатора от тока в плечах моста. Решение этой задачи с помощью стабилизаторов питания схемы с высоким коэффициентом стабилизации является сложным, дорогим и несовершенным.

Для решения этой задачи в Советском Союзе, СКБ аналитического приборостроения разработана и широко применяется в серийных модификациях компенсационная измерительная схема компаратора напряжения.

Существо этой схемы сводится к тому, что напряжение на вершине рабочего измерительного моста, являющееся мерой концентрации анализируемого компонента, сравнивается с частью напряжения на вершинах другого моста, эквивалентного по своим физическим характеристикам рабочему мосту. Эта схема компаратора напряжения широко

используется во всех типовых газоанализаторах по теплопроводности, термомагнитных и термохимических. Она основана на принципе нулевого измерения, измерения по методу сравнения, обеспечивает независимость показаний газоанализатора от изменения напряжения питания и температуры окружающей среды, а также повышенную чувствительность и полную автоматичность приборов. Кроме того, схема компаратора напряжения позволяет решать и другие задачи, значительно расширяющие возможности тепловых газоанализаторов по обеспечению независимости показаний от переменной концентрации неопределяемых компонентов.

Общая тенденция создания автоматических газоанализаторов на основе совершенных компенсационных измерительных схем нашла свое отражение также в разработанных в Советском Союзе оптических газоанализаторах.

К этой группе газоанализаторов относятся приборы, основанные на измерении степени поглощения лучистой энергии в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой частях спектра газом или раствором, поглотившим газ.

В газоанализаторах, основанных на поглощении инфракрасных излучений, за рубежом применяется некомпенсационная схема непосредственного отсчета. Подобная измерительная схема, в частности, имеет место в приборах фирм «Гартман и Браун» (ФРГ), «Инфраред девелопмент» (Англия), «Контроль де шофф» (Франция) и др.

В отечественных газоанализаторах этой группы, именуемых у нас оптико-акустическими, применяются компенсационные схемы электрической компенсации, оптической компенсации и, в частности, в последних образцах, разработанных СКБ аналитического приборостроения,— схема газовой спектрально-избирательной компенсации. Применение этих компенсационных схем ставит отечественные оптико-акустические газоанализаторы на более высокий уровень по их измерительным характеристикам по сравнению со всеми приборами этого типа, выпускаемыми за рубежом.

Применение избирательной газовой компенсации в полосах поглощения анализируемого компонента позволило довести погрешность этих газоанализаторов до 1—2%. Сравнение чувствительности измерительных схем отечественных и зарубежных оптико-акустических газоанализаторов по эффективным длинам камер, в которых происходит поглощение радиации анализируемым компонентом, показывает, что чувствительность отечественных приборов в несколько раз превосходит чувствительность зарубежных образцов. Оптико-акустические газоанализаторы имеют также высокие показатели по инерционности.

Точно так же обстоит дело с термомагнитными газоанализаторами на кислород. Чувствительность этих газоанализаторов, разработанных в СКБ аналитического приборостроения, значительно превосходит чувствительность зарубежных образцов. Применение термомагнитного метода для анализа малых количеств кислорода в интервале до 0,1% на всю шкалу является принципиально решенной проблемой. Созданы приборы, позволяющие определять чистоту кислорода, т. е. измерять кислород в пределах 98—100%.

Показания отечественных термомагнитных газоанализаторов не зависят от изменения давления, окружающей температуры, переменных количеств неопределяемых компонентов, имеющих высокую теплопроводность. Особо следует отметить, что инерционность отечественных термомагнитных газоанализаторов доведена в ряде приборов до величин, измеряемых секундами.

Отечественные термомагнитные газоанализаторы и оптико-акустические газоанализаторы, разработанные СКБ аналитического приборостроения, были удостоены в 1958 г. золотой медали на Всемирной выставке в Брюсселе.

В отечественных фотоколориметрических газоанализаторах также широко применяются компенсационные измерительные схемы, благодаря чему эти приборы имеют высокую чувствительность и сравнительно малые погрешности.

В то же время некоторые области газоаналитического приборостроения все еще отстают от современных требований. В частности, почти не ведутся работы в области радиоспектроскопии газов. Не находятся на должном уровне номенклатура и объем производства газовых хроматографов и хроматермографов.

Недостаточно развиты некоторые методы анализа. В частности недостаточно развито направление электрохимических газоанализаторов, отдельные типы которых отсутствуют в номенклатуре отечественных приборов. Нет промышленных образцов ионизационных газоанализаторов, хотя в этой области ведутся большие экспериментальные работы.

Разработка и производство масс-спектрометров в последнее время, благодаря серьезным усилиям СКБ аналитического приборостроения, получили значительное развитие, однако и в этой области предстоит еще большая работа.

Если в области создания новой техники, в области разработки новых образцов газоаналитических приборов по сравнению с зарубежным опытом дело обстоит более или менее благополучно, то в области производства газоаналитических приборов положение представляется не столь удовлетворительным.

До недавнего времени выпуск газоанализаторов и масс-спектрометров осуществлялся главным образом опытными производственными базами конструкторских организаций (СКБ аналитического приборостроения, ОКБА и его филиалы и т. д.) и отдельными предприятиями, для которых производство этих приборов не являлось основным.

В последние годы, в связи с возросшими потребностями народного хозяйства, было создано несколько специализированных заводов аналитических приборов. В их числе прежде всего следует упомянуть:

Сумской завод электронных микроскопов и электроавтоматики, в короткий срок освоивший сложное производство масс-спектрометров, связанное с вакуумной и электронной техникой;

недавно пущенный в эксплуатацию Смоленский завод средств автоматики, который будет выпускать газоанализаторы в больших количествах;

завод газоанализаторов Эстонского совнархоза в г. Выру, освоивший за короткий срок своего существования выпуск трех типов газоанализаторов.

Однако существующие мощности этих заводов и других организаций, занятых производством аналитических приборов, не могут покрыть полностью потребности народного хозяйства в аналитических приборах, особенно, если учитывать дальние перспективы совершенствования и автоматизации промышленности.

Как вытекает из изучения потребности отечественной промышленности в газоаналитических приборах, которое проделало СКБ аналитического приборостроения АН СССР, общее число необходимых типов газоанализаторов составляет в настоящее время свыше 400 наименований, в том числе: серийно выпускаемых — около 40, модернизируемых — 60—80 и вновь разрабатываемых — 280—300.

Приведенные цифры говорят о необходимости серьезного увеличения объема научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ. и, особенно, объема производства газоаналитических приборов.

Необходимо значительно расширить область применения отечественных приборов, положительно зарекомендовавших себя в эксплуатации. Приборы, разработанные для анализа одного газа и имеющие один предел измерения, должны быть использованы для различных газов и иметь различные пределы измерения.

Необходимо продолжить работы в области анализа многокомпонентных газовых смесей, добиваясь повышения избирательности различных методов, а также работы в области анализа малых и микроконцентраций газов. Эта большая комплексная работа должна производиться по единому плану совместными усилиями разрабатывающих организаций.

При разработке новых и совершенствовании существующих типов газоанализаторов необходимо добиваться всемерного снижения их инерционности и создания приборов, имеющих стандартный выход, обеспечивающий универсальное включение датчиков в системы автоматического регулирования.

Особое место при разработке и выпуске газоанализаторов, предназначенных для использования в системах автоматизации, должны занять вопросы повышения их надежности.

Необходимо проводить в расширенном масштабе работы по стандартизации и нормализации аналитических приборов, их узлов и деталей, что создаст для производства огромные резервы.

Следует более смело вести работы по изысканию новых методов анализа и развивать работы в новейших областях газового анализа — хроматографии, масс-спектроскопии, оптической спектроскопии и радиоспектроскопии.

Н. Я. ФЕСТА
Опытно-конструкторское бюро автоматики (ОКБА)
Государственного комитета Совета Министров СССР
по химии

ЗАДАЧИ ТЕХНИКИ АВТОМАТИЧЕСКОГО ГАЗОВОГО АНАЛИЗА В СВЯЗИ С УСКОРЕННЫМ РАЗВИТИЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Одним из главных направлений развития химической промышленности является комплексная автоматизация производств, в связи с чем непрерывно растет потребность в технических средствах автоматизации, возникают все новые задачи в области приборостроения.

Наиболее острый недостаток химическая промышленность испытывает в автоматических анализаторах вообще и газоанализаторах в частности, потребность в которых, обусловленная развитием автоматизации управления, особенно велика.

До последнего времени автоматизация химических производств осуществлялась как стабилизация технологического режима путем поддержания заданных значений режимных параметров: расхода, давления, температуры и т. п. Аналитические приборы в системах автоматического управления, как правило, не участвовали.

Дальнейшее развитие техники автоматического управления, базирующееся на огромных достижениях вычислительной техники и радиоэлектроники, позволяет существенно повысить эффективность управления и перейти от стабилизации процессов к их оптимизации.

Для этого необходимо резко увеличить количество исходной информации о протекании процесса.

Чтобы определить и поддерживать оптимальный, наиболее выгодный в техническом и экономическом отношениях режим производства, необходима информация о качестве перерабатываемого сырья и получаемого продукта, о размерах потерь веществ, участвующих в химических превращениях. Получение этой информации требует применения большого числа автоматических анализаторов, непосредственно участвующих в системе автоматического управления производством.

В этом и заключается одна из причин резкого увеличения потребности в автоматических анализаторах.

Другой причиной является огромное расширение ассортимента химических продуктов.

Организация почти каждого нового химического производства выдвигает новые задачи перед аналитическим приборостроением. В качестве примера можно привести производство полиэтилена. Для управления этим производством необходимо создать более двадцати различных типов новых автоматических газоанализаторов, осуществляющих анализ состава пирогаза, метано-водородной, этан-этиленовой и пропан-пропиленовой фракций, чистоты этилена концентрата.

Одновременно в химической промышленности подготавливается еще множество новых производств, требующих других анализаторов. По ориентировочным подсчетам, для покрытия потребности химической промышленности в текущем семилетии понадобится примерно 50 тыс. автоматических анализаторов нескольких сот типоразмеров.

Существенные изменения, происходящие в химической промышленности и в технике автоматического управления химическими производствами, обусловливают не только резкий количественный рост потребности в аналитических приборах, но одновременно ставят и новые задачи в технике автоматического газового анализа, от решения которых в значительной мере будет зависеть успешное развитие химической промышленности.

До недавнего времени перед техникой автоматического газового анализа стояли задачи определения какого-либо компонента в относительно простых — двух,- трех-, четырех-компонентных смесях. Теперь же, когда химическая промышленность развивается в основном путем создания сложных органических соединений и отчетливо выражена тенденция дальнейшего усложнения производств синтетических материалов, перед техникой автоматического газового анализа встала проблема анализа сложных многокомпонентных смесей, состоящих часто из весьма близких по многим своим физико-химическим свойствам соединений.

Эта проблема стала центральной проблемой аналитического приборостроения.

В связи с этим особое внимание разработчиков автоматических анализаторов стали привлекать высокоизбирательные методы анализа: оптические методы, масс-спектрометрия, радиоспектроскопия, хроматография. Однако работы в этих направлениях имеют еще весьма скромные результаты. Из приборов, основанных на использовании мощного арсенала физических и физико-химических методов, только отдельные образцы газоанализаторов инфракрасного поглощения нашли применение для автоматического управления процессами на основе анализа сложных многокомпонентных смесей. Да и эти образцы по своим характеристикам еще не полностью отвечают требованиям промышленности.

При разработке газоанализаторов для многокомпонентных смесей возникает множество серьезных трудностей, среди которых в первую очередь следует назвать проблему градуировки таких газоанализаторов. Эта проблема связана с получением чистых газов, приготовлением из них необходимых контрольных газовых смесей и анализом этих смесей с точностью, превосходящей хотя бы в несколько раз точность, требуемую от автоматического газоанализатора.

При разработке автоматических газоанализаторов для углеводородных смесей, состоящих из сорока и более компонентов, при строгом подходе следовало бы получить все эти компоненты в чистом виде. Приготавливая из них смеси разного состава, нужно определить влияние изменения содержания каждого мешающего компонента, после

чего определить методические погрешности измерения. Тем же способом нужно приготовить и смеси для градуировки газоанализаторов.

В этом случае приходится сталкиваться с отсутствием методов получения многих чистых компонентов, отсутствием приемлемых, с точки зрения погрешности, методов приготовления и анализа таких сложных смесей.

И если разработчикам удастся создать специальные (уникальные) установки и осуществить градуировку газоанализатора, то вопрос градуировки приборов на месте у потребителя все же останется не решенным.

Второй принципиальный вопрос, связанный с проблемой градуировки приборов,— это вопрос оценки метрологических качеств газоанализаторов. В решении этого вопроса нет необходимой ясности.

Основная метрологическая оценка любого измерительного прибора — это погрешность измерения, т. е. разница между истинным значением измеряемой величины и показанием прибора. В основе метрологии лежат понятия меры, эталона меры, образцового измерительного прибора.

Когда речь идет, например, об измерении веса — все ясно. Мера — килограмм. Есть эталон килограмма. Есть образцовые весы, по которым можно проверить рабочие весы. А для газоанализаторов многокомпонентных смесей нет меры, нет эталона меры, нет образцового измерительного прибора. Поэтому термин «погрешность измерения» для таких приборов не может быть применен в общепринятом для измерительных приборов смысле.

Следует ли ограничить оценку метрологических качеств газоанализатора инструментальными погрешностями, проверяя их на какой-либо простой образцовой газовой смеси, или ввести какие-то другие оценки— этот принципиальный вопрос должен решить Комитет стандартов, мер и измерительных приборов.

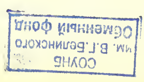
Вопросы метрологии решаются, очевидно, тем легче, чем выше избирательная способность газоанализатора. Один из путей повышения избирательности анализаторов, пока еще не использованный разработчиками,— это применение комбинированных методов анализа. Такими методами могут стать сочетание хроматографического разделения газовой смеси с анализом выходящих из хроматографической колонки групп компонентов посредством оптических анализаторов или создание сочетаний эмиссионного и абсорбционного методов для оптических газоанализаторов и т. п.

Широкие возможности открывает для использования комбинированных систем применение средств вычислительной техники. Поисковые работы, проводимые в ОКБА, свидетельствуют о большой перспективности этого направления.

К решению задач анализа многокомпонентных газовых смесей должны быть привлечены химические и химико-технологические научно-исследовательские институты, разрабатывающие методы получения чистых газов, приготовления смесей и их точного анализа.

Развитие промышленности полимеров, а также ряда других отраслей, для которых требуются газы особо высокой чистоты, выдвинуло проблему определения микроконцентраций различных примесей, содержание которых составляет тысячные и миллионные доли.

Среди требующихся приборов в первую очередь следует назвать; газоанализатор для определения хлора с пределами измерения от 0 до 0,001%; газоанализатор для определения ацетилена с пределами измерения от 0 до 0,0005%; газоанализаторы для определения фосгена, хло-



ристого нитрозила; газоанализаторы для определения примесей в этилене-концентрате и др.

Приборы для анализа микроконцентраций — это большая область газоаналитического приборостроения, имеющая свои специфические особенности. Здесь еще более остро ощущается необходимость получения чистых газовых смесей и выполнения контрольных анализов.

Изучение потребности химической промышленности в автоматических анализаторах отчетливо показывает тенденцию к усложнению задач анализа при одновременном повышении требований к метрологическим и динамическим характеристикам газоанализаторов, что в свою очередь обусловливает тенденцию к методическому и конструктивному усложнению газоаналитических приборов.

Однако усложнение конструкций, как правило, связано с понижением их эксплуатационной надежности. До тех пор, пока автоматические газоанализаторы использовались для целей контроля при ручном управлении производством, требования, предъявляемые к их надежности, были невысокими. Роль газоанализатора в управлении производством была пассивной, ошибки и неисправности не влекли за собой тяжелых последствий.

В настоящее время главным направлением развития химической промышленности становится переход от частичной автоматизации производств к комплексной. В системах комплексной автоматизации газоанализатор играет уже активную роль, ибо он включается непосредственно в систему автоматического управления производством. В этих условиях выход газоанализатора из строя может быть причиной аварийных нарушений режима, а неправильные его показания — повлечь за собой большой материальный ущерб. При быстром наращивании мощностей предприятий химической промышленности резко возрастают мощности в одном агрегате. В этих условиях нарушение режима из-за неправильных действий системы управления вызывает огромные убытки.

Кроме того, условия эксплуатации приборов существенно ужесточаются. Во-первых, численность персонала, обслуживающего химические производства, сокращается, в связи с чем к приборам предъявляются требования минимального обслуживания. Во-вторых, в целях снижения капитальных затрат на строительство и повышения взрывобезопасности, в проектах новых химических заводов предусматривается размещение большинства аппаратуры и оборудования вне зданий Следовательно, приемники газоанализаторов будут находиться в тяжелых климатических условиях, менее удобных для обслуживания. В третьих, большинство современных химических производств работает непрерывно в течение длительного времени. Следовательно, непрерывно должна функционировать и система автоматического управления производством.

Все это приводит к тому, что основным требованием, предъявляемым ко всем элементам автоматической системы управления, и в том числе к газоанализаторам, будет требование высокой эксплуатационной надежности.

Однако, в то время как требования надежности газоанализаторов становятся все более жесткими, газоаналитическое приборостроение создает все более сложные, а следовательно, и менее надежные приборы.

Действительно, разве можно сравнить по надежности газоанализаторы довоенных времен — например, газоанализатор по теплопроводности на CO_2 в дымовых газах или газовый плотномер типа «Полюкс»—

с современными газоанализаторами инфракрасного поглощения, масс-спектрометрами, автоматическими хроматографами или анализаторами, основанными на электронном парамагнитном резонансе или ядерном магнитном резонансе?

Жизнь будет требовать и в дальнейшем создания все более сложных конструкций. Но это усложнение должно быть компенсировано одновременным повышением надежности приборов.

Вопросам надежности газоанализаторов не уделяется должного внимания, и они еще не стали предметом научного исследования. Не выработаны критерии оценки надежности газоанализаторов — ни по одному из разработанных и выпускаемых газоанализаторов нет объективной характеристики его надежности.

Коренное повышение надежности автоматических газоанализаторов является первоочередной проблемой аналитического приборостроения. Разработка теории надежности продвинулась достаточно далеко. Имеется опыт, показывающий, что в результате серьезной инженерной проработки этих вопросов удастся повысить надежность различных приборов в 5—10 раз. Исследования по проблеме надежности удорожат разработку новых образцов газоанализаторов примерно на 20—30%, но эти затраты в народном хозяйстве, безусловно, окупятся.

* *
*

Аналитическому приборостроению присущ огромный ассортимент приборов при сравнительно небольшом выпуске однотипных изделий. Этим определяются большие удельные затраты на разработку и высокая стоимость газоанализаторов.

Наиболее эффективным средством сокращения затрат на разработку и удешевления производства явится широкая стандартизация и нормализация схем и конструкций элементов газоаналитической аппаратуры. Стандартизация и нормализация позволят сократить сроки разработки и освоения новых моделей, а также значительно облегчат проектирование, монтаж и эксплуатацию газоанализаторов.

Без четкой стандартизации и нормализации отечественное аналитическое приборостроение не сможет удовлетворить быстро растущие потребности народного хозяйства в автоматических газоанализаторах.

Д. Л. ОРШАНСКИЙ

Специальное конструкторское бюро аналнтического приборостроення АН СССР

ХАРАКТЕРИСТИКА СОВРЕМЕННОГО ЗАРУБЕЖНОГО ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

В последней четверти прошлого века интенсивное развитие угледобывающей промышленности вызвало ряд предложений и патентных заявок на приборы для автоматического обнаружения гремучей смеси в воздухе угольных шахт. Эти приборы еще не были газоанализаторами в полном смысле слова, а только газоиндикаторами, позволяющими лишь качественно установить появление гремучей смеси.

В 1880 г. Форбс, а в 1883 г. Харди предложили полуавтоматические индикаторы гремучего газа, основанные на зависимости скорости распространения звука от состава газа. В 1887 г. Сван взял в Англии патент на термохимический каталитический газоиндикатор метана в шахтном воздухе.

В то же время стали появляться полуавтоматические газоиндикаторы и другого назначения. Так, например, Ледиг (Германия) в 1889 г. описал фотометрический ленточный газоанализатор токсических концентраций сероводорода. В 1896 г. Релей описал свой газовый интерферометр.

Разработка и производство автоматических газоанализаторов, позволяющих осуществлять количественное определение содержания одного газа в другом, возникли позднее, на самом рубеже нынешнего века.

Первый автоматический газоанализатор, основанный на объемно-манометрическом принципе, был запатентован Зонде́ном в Швеции в 1897 г. Это была первая официально зарегистрированная попытка автоматизировать получивший к тому времени распространение газоанализатор Орса, запатентованный во Франции еще в 1874 г. Прибор Зонде́на предназначался для определения концентрации двуокиси углерода в отходящих газах топок паровых котлов.

Таким образом, первый автоматический газоанализатор был обязан своим появлением потребностям быстро развивавшихся электростанций. По-видимому, первая промышленная модель объемно-манометрического газоанализатора, предложенная Арндтом, была выпущена в 1899 г. немецкой фирмой «Адос», изготовляющей газоанализаторы этого рода и по сегодняшний день.

Второй по времени появления разновидностью автоматического газоанализатора был прибор для определения концентрации водорода в воздухе, основанный на измерении теплопроводности газовой смеси, запатентованный в Германии в 1904 г. Реальное значение эти приборы получили лишь примерно через десятилетие после работ Гердьена и Мёллера в Германии (фирма «Сименс и Гальске») и Шекспира в Англии (фирма «Кембридж»).

В последующее десятилетие появился ряд новых физических и физико-химических методов анализа газов и соответствующих полуавтоматических и автоматических газоанализаторов, в частности по поглощению инфракрасных лучей (Гмелин в Германии, 1919 г. и 1926 г.), термохимических (Науманн в Германии, 1913 г.; Уивер и Вейбол в США, 1919; Кац и др. в США, 1926 г.), электрокондуктометрических (Гордон и Лимен в Англии, 1928 г.) и т. д.

В последующие годы число различных принципов автоматического газового анализа непрерывно возрастало, и к настоящему времени нет, вероятно, ни одного раздела физики и физической химии, из которых не были бы заимствованы явления и зависимости для построения автоматических газоанализаторов.

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Разработка и производство автоматических газоанализаторов за рубежом развились в значительную отрасль приборостроения. Среди других приборов аналитической группы, предназначенных для измерения и контроля состава, свойств и строения веществ, материалов и изделий, автоматические газоанализаторы занимают, бесспорно, первое место по разнообразию и числу типов, по количеству изготовителей и, по-видимому, также и по общему объему выпуска в денежном выражении.

К сожалению, объем производства автоматических газоанализаторов в зарубежных странах остается неизвестным, поскольку структура публикуемых отчетных статистических данных не позволяет выделить не только газоаналитическое, но и вообще аналитическое приборостроение, а нередко даже не позволяет отделить объем приборостроения от объема машиностроения.

Кроме того, даже из тех немногих данных, которые проникают в печать, лишь с трудом можно делать какие-либо выводы, поскольку в разных странах к числу аналитических относят весьма различные виды приборов. Так, например, в США к группе аналитических приборов относят всю аппаратуру оптической спектроскопии и большую номенклатуру оптико-механических приборов, аппаратуру рентгеноспектрального анализа, многочисленные виды лабораторного оборудования и многое другое.

Поэтому в определении объемов производства газоанализаторов за рубежом приходится ограничиться только некоторыми косвенными соображениями.

Приведем их для США, т. е. для страны, которая, наряду с ФРГ, обладает среди всех зарубежных стран наиболее развитым приборостроением вообще и аналитическим — в том числе и газоаналитическим — в частности.

Один из ведущих конструкторов США в области оптической спектроскопии Кэри, являющийся одновременно и предпринимателем, в начале 1959 г. указал, что из числа крупных приборостроительных фирм производством аналитических приборов в США, занимаются, примерно, 50 фирм. Годовой объем производства всей отрасли аналитического

приборостроения США Кэри оценивает в 200—300 млн. долларов. Если осторожно, с учетом американской расширенной номенклатуры, оценить долю газоанализаторов в общем выпуске аналитических приборов цифрой 10—15%, то денежное выражение годового выпуска этих приборов в США в 1958 г. будет характеризоваться суммой от 20 до 40 млн. долларов.

Небезынтересно отметить, что объем выпуска приборостроительной промышленности США имеет устойчиво восходящий характер, о чем можно судить по табл. 1, в которой представлены объемы капитальных затрат промышленности США в целом и объемы производства приборостроительной промышленности в период 1956—1961 гг. Если общий объем производства колеблется, оставаясь примерно на неизменном уровне, то объем производства и, что особенно существенно, удельный вес приборостроительной промышленности, непрерывно и устойчиво возрастает. Можно предположить, что указанный характер развития относится и к аналитическому приборостроению и, в частности, к газоанализаторам.

Для возможности правильной оценки приведенных в табл. 1 цифр следует иметь в виду, что они охватывают далеко не все приборостроение в целом по номенклатуре классификатора Департамента торговли США, в которую помимо измерительных приборов, входят вся оптика, очковые линзы и очки, медицинские и зубоврачебные инструменты и оборудование, кино-фотоаппаратура и часы. Цифры табл. 1 получены как сумма данных для следующих пяти подгрупп классификационной группы приборостроения: электроизмерительные приборы, промышленное электрооборудование управления и регулирования, научные приборы и аппараты (не только измерительные), механические измерительные приборы и оптические приборы и линзы.

Таблица 1

Динамика приборостроительной промышленности США

Показатели	Годы					
	1956	1957	1958	1959	1960	1961
Капитальные вложения всей промышленности США, млрд. долл.	36	38	32	34	38	36
Объем производства приборостроительной промышленности США (по пяти основным подгруппам приборов), млрд. долл.	3,0	3,1	3,25	3,9	4,55	5,35
Отношение объема производства к капитальным вложениям, %	8,3	8,1	8,3	10,0	12,0	14,9

Примечание. Цифры 1956—1958 гг. — по данным Департамента торговли США; 1959—1961 гг. — по неофициальной оценке Американского общества приборостроителей.

Если учесть производство приборов по другим неприборостроительным группам классификатора, общий объем производства приборов в США (по оценке Департамента торговли) составит около 5 млрд. долларов в 1957 г.; 5,2 млрд. — в 1958 г., 6,0 млрд.— в 1959 г. и 6,5 млрд.— в 1960 г.

Некоторые американские экономисты считают и эти цифры преуменьшенными и полагают, что если полностью учесть по разделу приборостроения такие изделия, как регулирующие клапаны и исполни-

тельные механизмы, насосы-дозаторы, вычислительные устройства и аппаратуру промышленной электроники, испытательное оборудование, лабораторное оборудование и приборы связи, то цифры табл. 1 примерно удвоятся.

Сопоставляя оценку объема аналитического приборостроения США, данную Кэри на 1959 г. (200—300 млн. долларов), с некорректированными цифрами табл. 1, получим, что доля аналитического приборостроения США от всего приборостроения составляла в 1958 г. от 6 до 12%, а в среднем — около 8%. Следовательно, на это же время объем производства газоанализаторов от всего приборостроения США составил в среднем около 1%.

Предположение об устойчиво возрастающем характере выпуска газоанализаторов в США подтверждается цифрами индексов промышленной продукции в целом и отдельно приборостроительной промышленности, публикуемыми Департаментом торговли США. Если принять значения этих индексов для 1947 г. за 100, то на 1958 г. они составили, соответственно, 134 и 164, а в 1960 г. составят, по предварительной оценке, соответственно, 152 и 182. Это значит, что за период с 1947 по 1960 г. включительно рост объемов производства приборостроительной промышленности США превышает на 20% рост производства всей промышленности в целом.

Цифры индекса выпуска приборостроения даны для полной американской номенклатуры, охарактеризованной ранее. Тем не менее опережающий характер роста приборостроения США, в том числе и газоаналитического, на фоне динамики американской промышленности в целом достаточно подтверждается приведенными данными.

По второй ведущей за рубежом в области газоаналитического приборостроения стране — ФРГ — не представляется возможным привести даже тех ограниченных сведений, которые изложены по США. Можно лишь указать, что ведущая в ФРГ в области производства автоматических газоанализаторов приборостроительная фирма «Гартман и Браун» ввела в 1959 г. в строй новый газоанализаторный завод во Франкфурте на Майне, на котором уже в первый год его существования собиралось в среднем в месяц около 80 термомагнитных (типа Магнос) и около 100 инфракрасных (типа Ураз) газоанализаторов. При средней цене первого 6000 и второго 9000 западногерманских марок месячный выпуск только этих двух видов газоанализаторов (фирма выпускает и другие) ориентировочно составляет около 1,5 млн. западногерманских марок, или около 350 тыс. долларов. Годовой выпуск газоанализаторов одной только фирмой «Гартман и Браун» выражается, следовательно в 3,5—4,0 млн. долларов.

Предположительно можно оценить годовой выпуск остальных 15 западногерманских фирм, выпускающих автоматические газоаналитические приборы (объем выпуска любой из этих фирм существенно меньше, чем фирмы «Гартман и Браун»), минимально в 4—6 млн. долларов в год. Таким образом, объем годового выпуска газоанализаторов в ФРГ может быть оценен примерно в 10 млн. долларов.

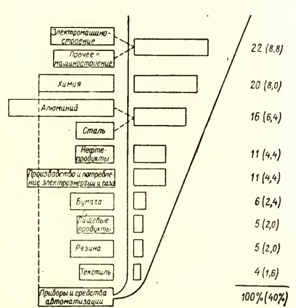
Косвенной характеристикой объемов приборостроительной промышленности является доля затрат на приборы и средства автоматизации по отношению к общим капиталовложениям. При этом для оценки объемов аналитического и, в частности, газоаналитического приборостроения, следует рассматривать прежде всего данные тех отраслей промышленности, которые являются основными потребителями этих приборов.

По авторитетному свидетельству Хенгстенберга — начальника отдела КИП и автоматики БАСФ (Баденской анилиновой и содовой фаб-

рики),— стоимость приборов и регуляторов на химических заводах ФРГ составляет от 2 до 15% (в среднем 5%) от общих капиталовложений (включая стоимость строений). На немецких крупных химических заводах, ранее входивших в концерн «И. Г. Фарбениндустри», по данным Хенгстенберга, при годичных капиталовложениях 250 млн. западногерманских марок, на приборы затрачиваются от 10 до 15 млн. марок. Общая стоимость измерительно-регулирующей аппаратуры на таком заводе обычно превышает 50 млн. марок.

По данным одного из руководителей статистического управления Департамента торговли США Эдлмэна, доля стоимости приборного оборудования от общей стоимости предприятия составляет в химической промышленности от 3 до 15%, в нефтепереработке — от 2 до 12%, в бумажно-целлюлозной промышленности — от 0,5 до 3%, в черной металлургии — от 0,5 до 3,5%, в резиновой промышленности — от 1 до 3% и в электроэнергетике — от 1 до 3,5%.

По всем опубликованным оценкам затраты на приборы и средства автоматизации будут возрастать и впредь. Американские экономисты предполагают, исходя из приведенной ранее скорректированной цифры 6,5 млрд. долларов в 1960 г., что объем приборного производства США достигнет через 10 лет, т. е. в 1970 г., 20 млрд. долларов. Ожидаемое распределение этой продукции по основным группам потребителей видно из рисунка, на котором слева в условном масштабе показано соотношение объемов производства различных отраслей промышленности США, ожидаемых в 1970 г. Как видно, только две отрасли промышленности превысят по объемам производства приборостроение, а объем производства химической промышленности сравняется с приборостроением.



Сравнительные объемы производства основных отраслей промышленности США, ожидаемые в 1970 г., и распределение продукции приборостроительной промышленности между ними

В правой части рисунка приведены данные о распределении продукции приборостроительной промышленности США в 1970 г. в процентах

между различными отраслями промышленности, представленными слева. На крайней правой части приведены соответствующие цифры, причем левая колонка цифр (без скобок) указывает распределение потребления приборов только промышленностью, без учета 60% общего производства приборов в США, потребляемых авиационной и космической техникой. Правая колонка цифр (в скобках) дает те же доли, но по отношению ко всему объему производства, с учетом названных 60%.

Основными потребителями приборов в США в предстоящем десятилетии явятся отрасли, обладающие большой емкостью в отношении аналитических, в том числе и газоаналитических приборов, разработка и производство которых, очевидно, будут быстро расти.

Экономическая характеристика зарубежного газоаналитического приборостроения была бы неполной без сообщения хотя бы отрывочных сведений о ценах на приборы.

В табл. 2 приводятся некоторые обобщенные цифры стоимости газоанализаторов в США и ФРГ (в долларах) по состоянию цен в 1956—1959 гг.

Таблица 2

Стоимость газоанализаторов различных видов

Газоанализаторы	Цены в американских долларах	
	США	ФРГ
По теплопроводности:		
стационарные	1 000—2 500	300—1 250
переносные	—	150—250
Термохимические каталитические и термосорбционные	2 500—5 000	650—2 000
Термомагнитные (на кислород)	1 000—2 500	700—2 400
По электропроводности	2 500—5 000	1 000—2 200
Электрохимические (деполяризационные)	1 000—2 500	1 600—2 400
Амперометрические (на хлор в газовой смеси или растворенный в воде)	1 000—2 500	—
Инфракрасные бездисперсионные	2 500—10 000	1 600—2 800
Ультрафиолетовые	1 000—8 000 (средняя 3 000)	—
Фотоколориметрические	5 000—10 000	—
Фотометрические ленточные	10 000—30 000	—

В целом западно-европейские газоанализаторы дешевле американских, цены которых весьма высоки.

ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Газоаналитическое приборостроение за рубежом распределено между значительным числом предприятий и фирм: 130 — в США, 40 — в Англии, 20 — во Франции, 15 — в ФРГ, по 5 — в Италии и Швеции, по 4 — в Испании и Голландии, по 3 — в Германской Демократической Республике и Швейцарии, по 2 — в Венгерской Народной Республике и Японии, по 1 — в Китайской Народной Республике, Чехословацкой

Социалистической Республике, Польской Народной Республике и Австрии. Список этот не претендует на полноту, и вероятно, действительное число фирм и предприятий больше.

Фирмы, выпускающие газоанализаторы, особенно в капиталистических странах, как правило, небольшие. Для примера можно указать, что в США из 3500 фирм и предприятий-изготовителей, торгующих «промышленными и научными приборами» *, 94% имели в 1954 г. (более поздние данные не опубликованы) личный состав менее 250 человек, причем на каждой из 65% этих фирм работало менее 20 человек. За истекшие шесть лет, судя по слиянию ряда приборных фирм, произошло некоторое укрупнение предприятий, но пока этот процесс протекает неинтенсивно. По-видимому, укрупнение тормозится многономенклатурностью и сравнительно малой серийностью выпуска большинства газоанализаторов.

Для фирм, выпускающих газоанализаторы, за единичными исключениями, характерно то, что газоаналитические приборы не являются основным или во всяком случае единственным видом выпускаемой ими продукции. Это можно объяснить необходимостью индивидуального подхода к решению каждой отдельной газоаналитической задачи. В свою очередь отыскание оптимальных решений неизбежно приводит к разработке и выпуску чрезвычайно широкой номенклатуры автоматических газоанализаторов, что, во всяком случае для малых и средних по масштабам фирм, оказывается нерентабельным. Поэтому такие фирмы обычно специализируются на одном—двух видах или группах однородных приборов и выпускают их в различных модификациях, причем одновременно фирма выпускает еще какую-либо технологически аналогичную продукцию, не требующую специального оборудования, имеющую устойчивый сбыт и являющуюся как бы экономическим амортизатором и регулятором сбыта предприятия.

Что касается крупных по масштабам фирм, таких, как например, «Гартман и Браун» в ФРГ, «Майн сэйфити эплайнсис» в США или «Джордж Кент» в Англии, то газоанализаторы составляют только какую-то, нередко меньшую часть их номенклатуры. При этом крупные фирмы, подобно мелким, также (по экономическим и коньюнктурным причинам) более или менее ограничивают газоанализаторную номенклатуру. Можно указать для иллюстрации, что даже ведущая в ФРГ фирма «Гартман и Браун» предпочитает поставлять в нужных случаях фотоколориметрические анализаторы не своей разработки, а фирмы «Бран и Люббе», которой она передала — за невыгодностью — производство разработанного у нее ранее прибора типа «Хромофлукс». Фирма «Бран и Люббе» специализировалась на выпуске этих приборов потому, что ими она укомплектовывает установки по водоочистке и водоподготовке, являющиеся для этой фирмы основным видом продукции. Вместе с тем, фирма «Бран и Люббе», хорошо зная задачи технохимического контроля воды, смогла развить производство приборов типа «Хромофлукс», не развивавшееся у фирмы «Гартман и Браун», сделала его рентабельным, найдя этим приборам ряд новых применений и создав, с этой целью, ряд новых модификаций. Фирма поставляет эти приборы не только в комплекте с изготовляемой ею аппаратурой водоочистки, но и в отдельности.

В последние годы наблюдается также процесс лицензионной передачи (в рамках специализированных приборных производств без расширения их номенклатуры) моделей аналитических, в частности газо-

* По терминологии классификатора Департамента торговли США.

аналитических приборов, фирмой одной страны на производство фирме другой страны. Названный ранее прибор «Хромофлукс» может служить тому примером. Американская фирма водоподготовительной и дозирующей аппаратуры «Милтон Рой», по примеру фирмы «Бран и Люббе», начала с 1958 г. выпуск автоматических контрольно-измерительных приборов для контроля работы этой аппаратуры, в том числе и приборов типа «Хромофлукс», и осваивает их по лицензии фирмы «Бран и Люббе» и с ее помощью. Таким образом, американская фирма предпочитает осваивать зарубежные приборы, а не какие-то новые или даже уже существующие разновидности американских приборов.

Более типичным и протекающим в значительно более широких масштабах является процесс проникновения американских крупных приборостроительных фирм, в том числе и выпускающих газоаналитические приборы, на европейский рынок. Чтобы иметь возможность конкурировать с относительно более дешевыми западноевропейскими приборами и обходить таможенные барьеры, американские приборостроительные фирмы усиленно открывают за последние 3—5 лет дочерние предприятия в Европе и прежде всего в ФРГ, Англии, Швейцарии, Италии. В числе этих фирм можно назвать таких крупных американских изготовителей аналитических приборов, как «Бейкмэн инструментс», «Энгелхардт индастрис», «Хониуелл», «Перкин-Илмер». Наличием этих дочерних предприятий, работающих под иностранными флагами, отчасти объясняется низкая официальная цифра экспорта американских приборов, составляющая за последнее пятилетие всего около 1% всего выпуска.

Наряду с этой явной «американизацией» западноевропейского капиталистического приборостроения (в том числе и аналитического) идет не менее интенсивный, но внешне не столь заметный процесс проникновения американского капитала в западноевропейское, в особенности западногерманское приборостроение. Так, немецкая фирма «Сименс и Гальске» теснейшим образом переплелась с американской «Вестингауз илектрик», а АЭГ — с «Дженерал илектрик». Этот процесс, между прочим, способствует нивелированию приборной техники Западной Европы и Америки, но не всегда к пользе первой.

Новые по принципу действия или только по конструкции газоаналитические приборы разрабатывают как специализированные приборостроительные фирмы, так и фирмы-потребители, в частности, фирмы химической, нефтеперерабатывающей, металлургической и других отраслей промышленности. Приборостроительные фирмы обычно разрабатывают модели газоанализаторов широкого общепромышленного применения, которым заранее гарантирована удовлетворительная серийность выпуска и сбыт, обеспечивающий рентабельность их производства. Фирмы, как правило, охотно производят модифицирование своих серийных моделей, позволяющее применять их в том или ином особом случае, но неохотно берутся за новые разработки, предназначенные для решения частных единичных задач.

Практика газоаналитического приборостроения капиталистических стран показывает, что такие задачи, как правило, реально решают исследовательские организации тех отраслей промышленности, которые потребляют приборы. Успешно зарекомендовавшие себя модели передаются затем по лицензии для изготовления специализированным приборостроительным фирмам.

Нередко приборы, созданные для решения какой-то узко специальной задачи и разработанные «эксплуатацией для эксплуатации», оказываются пригодными для многих целей. Такие распространенные в За-

падной Европе модели газоанализаторов, как инфракрасный «Ураз» и и термомагнитный «Магнос», выпускаемые большими сериями фирмой «Гартман и Браун», были разработаны на химическом заводе БАСФ.

Большинство популярных моделей ультрафиолетовых, инфракрасных, фотоколориметрических и иных газоанализаторов, выпускаемых в США фирмой «Консолидейтид илектродайнэмикс корпорейшн», разработаны на заводах нефтеперерабатывающей компании «Филипс петролеум» и химического концерна «Дюпон». Число таких примеров можно увеличить во много раз.

Небольшие зарубежные фирмы нередко выпускают только собственно газоанализаторы, в то время как потребители сами продумывают и аппаратурно осуществляют надлежащий забор и подготовку пробы газа для анализа; примерами могут служить газоаналитические проточные фотоколориметры — нефелометры швейцарской фирмы «Зигрист и Вейс» или кондуктометрические газоанализаторы для определения микроконцентраций английской фирмы «Мервин инструмент».

Более прогрессивные фирмы, одновременно с газоанализатором, предлагают потребителю и индивидуально подобранный полный набор вспомогательных устройств, выполненных по блочной унифицированной системе и необходимых для обеспечения бесперебойной работы газоанализатора в условиях эксплуатации. Как на курьез, можно указать, что американская фирма «Хэйс корпорейшн», рекламируя индивидуальный подход к подбору вспомогательных устройств, помещает фотографию закройщика с ножницами, кроящего «по мерке», и указывает, что она располагает 16 000 различных сочетаний вспомогательных устройств.

Некоторые передовые газоанализаторные фирмы выпускают для снабжения потребителей паспортизованные газы в баллонах для поверки и градуировки газоанализаторов. Имеются также и фирмы, поставляющие паспортизованные газовые смеси различного состава для этих же целей (фирма «Мэтьюсон», США).

Некоторые, в основном крупные фирмы, принимают на себя (при желании заказчика) выполнение всего цикла работ по проектированию и монтажу комплектных газоаналитических установок как отдельных, так и входящих составной частью в общий комплекс устройств производственного контроля и регулирования. Некоторые американские фирмы, выпускающие газоаналитические приборы, включают в стоимость поставки также и шеф-монтаж приборов у потребителя и периодический надзор за их работой и ремонт в течение года. Последующее обслуживание приборов оплачивается потребителями отдельно по договору о «сервисе» с фирмой-поставщиком (например, фирмы «Хонивелл», «Перкин-Илмер» и др.).

Отдельные крупные приборостроительные фирмы, выпускающие газоанализаторы, по договору с потребителем принимают персонал (прибористов) на индивидуальное обучение или периодически организуют курсы (длительностью от 2 до 8 недель) для обучения или повышения квалификации прибористов по обслуживанию приборов данной фирмы.

Вопросам эксплуатации аналитических приборов, в связи с их сложностью, уделяется за рубежом особое внимание. По высказыванию Хенгстенберга, на химических заводах ФРГ нормой для квалифицированного прибориста является обслуживание за смену не более 20 анализаторов, тогда как за это же время считается возможным обработать 100 пневматических регуляторов. По его же данным, на западноевропейских химических заводах на уход и текущий ремонт приборов затрачивается в год в среднем от 6 до 15% их стоимости.

Так как нередко, наряду с эксплуатацией и ремонтом приборов, приходится проводить проектные и исследовательские работы, связанные с их использованием и усовершенствованием, большинство средних и крупных химических предприятий содержит отделы КИП и автоматики, численность личного состава которых составляет в среднем от 2 до 4% численности всех работающих. Так, например, такой отдел на заводе БАСФ, возглавляемый Хенгстенбергом, имеет в своем составе 700 человек, из них 18 докторов наук, при численности всего личного состава завода около 18 тыс. человек.

В зарубежных странах социалистического лагеря аналитические и газоаналитические приборы разрабатываются в основном специализированными приборными отделами отраслевых научно-исследовательских институтов (например, Института общей химии в Варшаве) или КБ приборостроительной промышленности (например, КБ Чехословацкого Объединения «Заводы промышленной автоматизации» в Праге). Существенную помощь в развитии газоаналитического приборостроения оказывает братским социалистическим странам Советский Союз.

ТЕХНИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ

Современный технический уровень газоаналитического приборостроения за рубежом может быть охарактеризован следующим образом.

Во-первых, из старых методов автоматического газового анализа сохранили свое значение методы: объемно-манометрический, по теплопроводности, термохимический и электрокондуктометрический. Эти методы продолжают совершенствоваться (повышение селективности и уменьшение инерционности). Так, например, появились газоанализаторы, в которых сочетается использование явлений теплопроводности и конвекции (тип «Терматрон» фирмы «Майн сэйфити эплайнсис». Резко снизилось значение механических методов: по плотности и вязкости.

Во-вторых, в послевоенный период и в самые последние годы большое развитие получили, наряду с классическими методами автоматического анализа состава газовых смесей новые методы и приборы, в частности, магнитные, кулоно- и амперометрические (электрохимические), бета-ионизационные и термоионные, по поглощению в инфракрасной и ультрафиолетовой частях спектра, фотометрические и спектрофотометрические и другие. Особое внимание привлекают к себе кулонометрические и ионизационные методы, дающие исключительно интересные результаты при определении микроконцентраций. Точно так же получили применение различные комбинированные методы (сочетания различных методов), обеспечивающие большую гибкость анализа; например, объемно-кондуктометрический или метод остаточного газа, масс-спектральный и инфракрасный, хроматографический и масс-спектральный и др.

В-третьих, исключительное значение приобретают спектральные методы газового анализа и, в первую очередь, методы газовой хроматографии. Темпы развития газовых хроматографов беспрецедентны в истории газоаналитической техники.

В-четвертых, стандартизация газоанализаторов в национальных масштабах отдельных стран, не говоря уже об интернациональных, отсутствует. Однако стихийно наметились два варианта конструктивного оформления блоков газоаналитических приемников: в прямоугольном корпусе для настенного илк щитового монтажа с передней крышкой на петлях (европейский вариант) и в цилиндрическом съемном колпаке

для монтажа на полке или на стойке (американский вариант, особенно удобный для взрывобезопасного исполнения).

В-пятых, отсутствует какая бы то ни было общепринятая система показателей для оценки качества газоанализаторов, так же как и методика их испытаний.

В-шестых, использование газоанализаторов не только для целей контроля, но и в системах автоматического регулирования производственных процессов находится за рубежом в самой начальной стадии развития, в основном в связи с инерционностью газоанализаторов.

В большей мере оказался решенным вопрос об использовании газоанализаторов в унифицированных системах контроля. Решение найдено в форме применения в газоанализаторах оконечных блоков, обычно типа компенсационных усилителей, обеспечивающих преобразование входного сигнала, поступающего от газоанализатора (э.д.с. или ток), и выдачу унифицированного электрического или пневматического импульса.

* *
*

Газоаналитическое приборостроение получило весьма значительное развитие во многих технически передовых зарубежных странах и в особенности в США и ФРГ. Оно занимает существенное место среди других отраслей измерительного приборостроения, и роль его неуклонно возрастает. Можно полагать, что в связи с начавшимся за рубежом использованием газоанализаторов в системах автоматического управления производственными процессами, объемы газоаналитического приборостроения будут быстро возрастать во всех промышленно развитых странах, а техника автоматического газового анализа будет использовать все новые и новые достижения науки.

РАЗДЕЛ I

ТЕПЛОВЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ

Ф. М. ХОЛОВ

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Одним из важных показателей определяющих простоту и надежность прибора, является мощность выходного сигнала приемника. Для сравнения приведем порядок величин мощности выходного сигнала приемника для нескольких методов анализа:

метод теплопроводности — 10^{-4}—10^{-5} *вт*;

термомагнитный — 10^{-4}—10^{-5} *вт*;

оптико-акустический — 10^{-8}—10^{-9} *вт;*

фотоколориметрический — 10^{-9} — 10^{-10} *вт*;

масс-спектрометрический — 10^{-10}—10^{-17} *вт*.

Недостаток метода теплопроводности — в его малой избирательности. Газоанализатор по теплопроводности реагирует на изменения теплопроводности газовой смеси, вызываемые изменением содержания измеряемого компонента и остальных компонентов анализируемой газовой смеси, именуемых в дальнейшем «неизмеряемыми компонентами».

Вместе с тем эта особенность является одновременно и достоинством метода, так как обеспечивает его универсальность: газоанализаторы по теплопроводности могут быть применены для измерения содержания любого газа, теплопроводность которого отлична от теплопроводности неизмеряемых компонентов.

Попытки устранить основной недостаток метода теплопроводности предпринимались неоднократно. Были предложены следующие способы повышения избирательности этого метода:

1) использование промежуточной химической реакции;

2) использование устройств для разделения газовых смесей;

3) использование изменения теплопередачи в электрическом поле;

4) использование различия температурных коэффициентов теплопроводности;

5) применение измерительных ячеек с повышенной конвективной составляющей теплопередачи;

6) применение схемной электрической компенсации (коррекции) влияния неизмеряемых компонентов.

Все эти способы повышения избирательности метода теплопроводности, за исключением использования устройств для разделения газовых смесей и изменения теплопередачи в электрическом поле применялись в разработках СКБ аналитического приборостроения.

Рассмотрим каждый из перечисленных способов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Этот способ разработан почти одновременно с созданием метода теплопроводности и часто применяется. В качестве промежуточной реакции обычно используются реакции поглощения измеряемого компонента или его сжигания, чаще всего — на катализаторе.

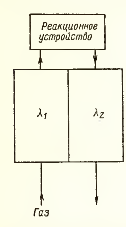


Рис. 1. Схема измерения концентрации компонента газовой смеси с использованием промежуточной химической реакции

Схема измерения с использованием промежуточной химической реакции показана на рис. 1. Измерение сводится к сравнению теплопроводности анализируемой газовой смеси до (λ_1) и после (λ_2) промежуточной реакции.

Измеряемый эффект — напряжение в диагонали измерительного моста — определяется изменением теплопроводности анализируемой газовой смеси, происшедшим после поглощения или сжигания измеряемого газа, следовательно, концентрацией измеряемого газа. Этот эффект при не очень больших изменениях теплопроводности измеряемого фона не зависит от состава последнего.

Примерами измерения с использованием промежуточной химической реакции могут служить: измерение двуокиси углерода при изменяющейся теплопроводности фона с промежуточным поглощением двуокиси углерода и измерение водорода с промежуточным сжиганием водорода на катализаторе.

Следует обратить внимание на некоторые, часто не учитываемые особенности измерения с использованием промежуточной химической реакции.

Как известно, напряжение в диагонали измерительного моста приемника по теплопроводности $U(C)$, возникающее при изменении концентрации C определяемого компонента, а следовательно, и теплопроводности λ_1 газовой смеси на величину $\Delta\lambda$, в результате промежуточной химической реакции, зависит не только от этого изменения, но и от номинальной величины теплопроводности

$$U(C) = A\frac{\Delta\lambda}{\lambda_1 \cdot \lambda_2}, \qquad (1)$$

где

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1;$$

λ_1 и λ_2 — теплопроводности при температуре газа, средней между температурой чувствительного элемента и температурой стенки камеры, в которой он находится;

A — коэффициент, зависящий от размеров измерительной ячейки и чувствительного элемента, от электрических характеристик чувствительного элемента и от значения тока питания.

При малом $\Delta\lambda$ $\lambda_1 \approx \lambda_2 = \lambda$

$$U(C) = A\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}. \tag{2}$$

Чувствительность измерения (милливольты на измерительной диагонали моста на 1% изменения измеряемой концентрации газа), выражаемая уравнением

$$\frac{dU(C)}{dC} = \frac{A}{\lambda^3}\left[\lambda\frac{d\,\Delta\lambda}{dC} - 2\Delta\lambda\frac{\Delta\lambda}{dC}\right], \tag{3}$$

также зависит от номинального значения теплопроводности.

Первая особенность измерения с использованием промежуточной реакции как раз и заключается в появлении погрешности измерения, определяемой указанной зависимостью. Эта погрешность становится значительной при больших изменениях теплопроводности, вызванных изменением состава фона. Это обстоятельство существенно сужает область применения рассматриваемого способа.

Вторая особенность способа заключается в том, что удаление продуктов реакции поглощения или сжигания из газовой смеси приводит к тому, что и само изменение теплопроводности $\Delta\lambda$ оказывается зависящим от теплопроводности неизмеряемого фона.

Рассмотрим измерение с использованием реакции поглощения измеряемого компонента для трехкомпонентной газовой смеси.

Обозначим:

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — теплопроводности компонентов смеси;

C_1, C_2, C_3 — концентрации компонентов смеси, причем C_1 — концентрация измеряемого компонента;

$$C_1 + C_2 + C_3 = 1,$$

$$\lambda_{см} = C_1\lambda_1 + C_2\lambda_2 + C_3\lambda_3,$$

где $\lambda_{см}$ — теплопроводность смеси.

Теплопроводность смеси после поглощения измеряемого компонента $\lambda_{см}$, т. е. теплопроводность фона, выразится как

$$\lambda'_{см} = \frac{C_2}{1 - C_1}\lambda_2 + \frac{C_3}{1 - C_1}\lambda_3 = \frac{C_2\lambda_2 + C_3\lambda_3}{1 - C_1}, \tag{4}$$

где члены $\frac{C_2}{1 - C_1}$; $\frac{C_3}{1 - C_1}$ — концентрации, соответственно, второго и третьего компонентов после поглощения измеряемого компонента.

Изменение теплопроводности смеси

$$\Delta\lambda = \lambda'_{см} - \lambda_{см} = C_1\left(\frac{C_2\lambda_2 + C_3\lambda_3}{1 - C_1} - \lambda_1\right). \tag{5}$$

Таким образом, изменение теплопроводности $\Delta\lambda$, происходящее при поглощении измеряемого компонента, зависит не только от концентрации измеряемого компонента C_1 и его теплопроводности λ_1, но и от теплопроводности фона, выражаемой дробью в приведенном уравнении (5).

Эта зависимость определяет погрешность измерения тем большую, чем больше различие в теплопроводностях компонентов фона.

Аналогичная погрешность возникает не только при поглощении измеряемого компонента, но и в других случаях применения промежуточной химической реакции, когда объем получающихся в результате реакции газообразных продуктов не равен объему газов, вступающих в реакцию. Подобная погрешность характерна не только для метода теплопроводности, но и для других методов анализа при использовании промежуточной химической реакции.

Как было показано, для измерения с использованием промежуточной химической реакции характерны погрешности, определяемые зависимостями (3) и (5). Погрешность, связанная с изменением $\Delta\lambda$ (возникающего в результате промежуточной химической реакции) при изменении теплопроводности фона, наиболее значительна по величине.

Из сказанного не следует делать вывод, что измерение с использованием промежуточной реакции совершенно неэффективно. Для оценки эффективности такого измерения, т. е. оценки достигаемой при этом степени уменьшения погрешности от неизмеряемых компонентов, следует сравнить погрешность при обычном измерении теплопроводности с погрешностью, определяемой формулой (5), так как эта последняя погрешность наиболее значительна по величине.

Для рассмотренной выше трехкомпонентной газовой смеси влияние неизмеряемых компонентов при обычном измерении теплопроводности определится изменением теплопроводности газовой смеси при изменении содержания второго и третьего компонентов

$$\lambda_{см} = C_1 \lambda_1 + C_2 \lambda_2 + C_3 \lambda_3,$$

$$\lambda'_{см} = C_1 \lambda_1 + C'_2 \lambda_2 + C'_3 \lambda_3,$$

$$\Delta\lambda_{н.к.} = \lambda'_{см} - \lambda_{см} = (C'_2 - C_2)\lambda_2 + (C'_3 - C_3)\lambda_3.$$

Так как

$$C'_3 - C_3 = -(C'_2 - C_2),$$

то

$$\Delta\lambda_{н.к.} = (C'_2 - C_2)(\lambda_2 - \lambda_3). \qquad (6)$$

Для измерения с использованием реакции поглощения влияние неизмеряемых компонентов — изменения содержания второго и третьего компонентов — определится изменением величины $\Delta\lambda$ — см. (5) — при изменении C_2 и C_3

$$\Delta\lambda = C_1 \left(\frac{C_2 \lambda_2 + C_3 \lambda_3}{1 - C_1} - \lambda_1 \right),$$

$$\Delta\lambda' = C_1 \left(\frac{C'_2 \lambda_2 + C'_3 \lambda_3}{1 - C_1} - \lambda_1 \right),$$

$$\Delta\lambda_{н.к.} = \Delta\lambda' - \Delta\lambda = \frac{C_1}{1 - C_1}(C'_2 - C_2)(\lambda_2 - \lambda_3). \qquad (7)$$

Из сравнения формул (6) и (7) следует, что применение способа измерения с промежуточным поглощением измеряемого компонента уменьшает влияние неизмеряемых компонентов в $\frac{1 - C_1}{C_1}$ раз, т. е. эффективность такого измерения определяется только концентрацией измеряемого компонента — величиной C_1.

Из приведенного выражения видно также, что такое измерение эффективно только при малых концентрациях измеряемого компонента. При содержании измеряемого компонента, равном 5%, достигается уменьшение погрешности почти в 20 раз, при 20% — уже только в 4 раза, а при содержании измеряемого компонента больше 50%, когда $\frac{1-C_1}{C_1}$ становится меньше единицы, влияние неизмеряемых компонентов не уменьшается, а возрастает.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УСТРОЙСТВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Способ, основанный на использовании устройств для предварительного разделения газовых смесей на компоненты или группы компонентов, до поступления их в газоанализатор, является весьма действенным для повышения избирательности метода теплопроводности, особенно при создании достаточно простых и надежных разделительных устройств.

В качестве разделительных устройств могут применяться хроматографические устройства, получившие в последнее время широкое распространение и образующие самостоятельную большую область, не рассматриваемую в настоящей работе.

Могут применяться также диффузионные разделительные устройства, пока еще, однако, практически не используемые для целей газового анализа.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Влияние электрического поля на теплопередачу в газах исследовалось в работах Зенфтлебена [1], [2], [3] и [4].

Изменение теплопередачи вызывается возникновением в газе потоков, появляющихся вследствие взаимодействия поляризованных или обладающих электрическим моментом молекул с электрическим полем и, в известной степени, аналогичных термомагнитной конвекции — «магнитному ветру», используемому в термомагнитных газоанализаторах на кислород.

Как показано в работе [4], скорость потока v в газе, возникающего при наложении электрического поля, для двух горизонтальных коаксиальных цилиндров, из которых внутренний нагрет, определяется выражением

$$v = K \frac{pE^2}{2kT^2\eta}\left(\alpha + \frac{2\mu^2}{3kT}\right)\frac{T_B - T_A}{\pi r}, \tag{8}$$

где K — постоянный коэффициент;

p — давление газа;

T — средняя температура газа;

$T_B - T_A$ — разность температур, возникающая в газе в результате действия свободной конвекции: T_A — температура газа под внутренним цилиндром, T_B — температура газа над ним;

η — вязкость газа;

E — напряженность электрического поля;

r — радиус цилиндрического электрического поля, под которым условно понимается расстояние, характеризующееся падением E в десять раз;

α — поляризуемость газа;

μ — электрический момент молекулы газа;

k — постоянная Больцмана.

Количество тепла, переносимое потоком

$$Q = \rho C_P (T_1 - T_0) q f(v), \tag{9}$$

где ρ — плотность газа;

C_p — молярная теплоемкость газа при постоянном давлении;

T_1 — температура газа, нагретого возле чувствительного элемента;

T_0 — температура «холодного» газа;

q — сечение потока;

v — скорость потока.

Как видно из формул (8) и (9), изменение теплопередачи, происходящее в электрическом поле, позволяет использовать для повышения избирательности метода теплопроводности различие в поляризуемостях и электрических моментах молекул.

Практически это может осуществляться в устройствах, аналогичных измерительным ячейкам газоанализаторов теплопроводности, если между нагретым чувствительным элементом и стенкой камеры создать электрическое поле.

В табл. 1 приведены заимствованные из работы [4] значения поляризуемостей и электрических моментов молекул некоторых газов.

Таблица 1

Газ	$\alpha 10^{24}$	$\mu 10^{18}$	Газ	$\alpha 10^{24}$	$\mu 10^{18}$
Воздух	1,74	0	C_4H_8—α	7,15	0,35
CO_2	2,6	0	C_4H_4	7,2	0,77
C_2H_2	3,44	0	CH_3Br	5,56	1,75
C_2H_6	4,4	0	CH_2Cl_2	5,00	1,61
C_3H_8	6,36	0	C_2H_5Cl	6,95	1,99
C_4H_{10}	7,18	0	$(C_2H_5)_2O$	8,80	1,12
C_4H_8—β	7,18	0	$(CH_3)_2CO$	6,23	2,82
C_4H_6	7,55	0			

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧИЙ В ТЕМПЕРАТУРНЫХ КОЭФФИЦИЕНТАХ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Использование различий в температурных коэффициентах теплопроводности компонентов сложной газовой смеси часто дает возможность решать такие задачи, которые не решаются ни одним из рассмотренных выше способов.

Если температурные коэффициенты теплопроводности компонентов анализируемой газовой смеси различны, то, обеспечив в измерительных камерах различные средние температуры газа, можно получить два напряжения, различно зависящие от концентраций компонентов смеси.

Эти зависимости напряжения от концентрации компонентов можно рассматривать как систему двух уравнений с двумя неизвестными.

Решение этих уравнений при помощи электрической измерительной схемы дает возможность осуществить одновременно измерение содержания двух компонентов смеси, т. е. осуществить полный анализ трехкомпонентных смесей или смесей, сводящихся к трехкомпонентным. Возможно также измерение содержания одного компонента сложной смеси с исключением влияния неизмеряемых компонентов.

Измерительное устройство состоит из двух частей: в камерах одной части создается средняя температура газа t_1, в камерах другой — t_2.

Рассмотрим анализ сложной смеси, для простоты — трехкомпонентной.

Обозначим:

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — теплопроводности компонентов газовой смеси;

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$ — соответственные температурные коэффициенты теплопроводности;

C_1, C_2, C_3 — концентрации компонентов газовой смеси;

$$C_1 + C_2 + C_3 = 1.$$

Выражение для напряжения $U(C)$ в диагонали моста, возникающее при изменении теплопроводности газовой смеси на $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$, приведено в формуле (1).

Определим отношение чувствительностей измерения к компонентам *1* и *2* при средних температурах газа t_1 и t_2, причем для простоты будем учитывать только изменение $\Delta\lambda$ с температурой.

1. Случай $t_{ср} = t_1$.

При $$C_1 = C_1'; \quad C_2 = C_2'; \quad C_3 = C_3'$$

теплопроводность смеси

$$\lambda_{см}' = C_1'\lambda_1 + C_2'\lambda_2 + C_3'\lambda_3 = C_1'\lambda_1^\circ(1 + \beta_1 t_1) + C_2'\lambda_2^\circ(1 + \beta_2 t_1) + + C_3'\lambda_3^\circ(1 + \beta_3 t_1);$$

здесь $\lambda^\circ_1, \lambda^\circ_2, \lambda^\circ_3$ — теплопроводности компонентов газовой смеси при 0°.

При $$C_1 = C_1''; \quad C_2 = C_2'; \quad C_3 = C_3''$$

(при изменившейся концентрации первого компонента) теплопроводность смеси

$$\lambda_{см}'' = C_1''\lambda_1^\circ(1 + \beta_1 t_1) + C_2'\lambda_2^\circ(1 + \beta_2 t_1) + C_3''\lambda_3^\circ(1 + \beta_3 t_1),$$

а разность теплопроводностей

$$\Delta\lambda_1 = \lambda_{см}'' - \lambda_{см}' = (C_1'' - C_1')\lambda_1^\circ(1 + \beta_1 t_1) + (C_3'' - C_3')\lambda_3^\circ(1 + \beta_3 t_1).$$

Так как $$C_1'' - C_1' = -(C_3'' - C_3'),$$

то $$\Delta\lambda_1 = (C_1'' - C_1')[\lambda_1^\circ(1 + \beta_1 t_1) - \lambda_3^\circ(1 + \beta_3 t_1) = \Delta C_1[\lambda_1^\circ(1 + \beta_1 t_1) - - \lambda_3^\circ(1 + \beta_3 t_1)]. \qquad (10)$$

Аналогично, при изменении концентрации второго компонента

$$\Delta\lambda_2 = \Delta C_2 [\lambda_2^\circ (1 + \beta_2 t_1) - \lambda_3^\circ (1 + \beta_3 t_1)]. \tag{11}$$

Из уравнений (10) и (11) следует, что, например, при $\lambda^\circ_2 \neq \lambda^\circ_3$ чувствительность ко второму компоненту может при некоторой температуре τ обратится в нуль.

Эта температура определится из условия $\Delta\lambda_2 = 0$, т. е. из уравнения

$$\lambda_2^\circ (1 + \beta_2 \tau) = \lambda_3^\circ (1 + \beta_3 \tau),$$

откуда

$$\tau = \frac{\lambda_2^\circ - \lambda_3^\circ}{\lambda_3^\circ \beta_3 - \lambda_2^\circ \beta_2}.$$

Если $\Delta\lambda_1$ и $\Delta\lambda_2$ — малы, то из (1) следует, что

$$U(C) = a\,\Delta\lambda, \tag{12}$$

где

$$a = \frac{A}{\lambda^2}.$$

Выражение чувствительности измерения $S(t)$ (изменения напряжения в диагонали моста при изменении концентрации компонента на единицу) в зависимости от температуры газа имеет вид

$$S(t) = \frac{U(C)}{\Delta C} = a \frac{\Delta\lambda}{\Delta C} \tag{13}$$

и

$$U(C) = S(t)\,\Delta C. \tag{14}$$

Из (13), (10) и (11) получим

$$\frac{S_1(t_1)}{S_2(t_1)} = \frac{\lambda_1^\circ (1 + \beta_1 t_1) - \lambda_3^\circ (1 + \beta_3 t_1)}{\lambda_2^\circ (1 + \beta_2 t_1) - \lambda_3^\circ (1 + \beta_3 t_1)}, \tag{15}$$

где $S_1(t_1)$ — чувствительность измерения к первому компоненту при $t_{ср} = t_1$;

$S_2(t_1)$ — чувствительность измерения ко второму компоненту при $t_{ср} = t_1$.

2. Случай $t_{ср} = t_2$.

Уравнение (15) при этом условии принимает вид

$$\frac{S_1(t_2)}{S_2(t_2)} = \frac{\lambda_1^\circ (1 + \beta_1 t_2) - \lambda_3^\circ (1 + \beta_3 t_2)}{\lambda_2^\circ (1 + \beta_2 t_2) - \lambda_3^\circ (1 + \beta_3 t_2)}. \tag{16}$$

При одновременном изменении концентрации первого и второго компонентов, учитывая (14), можно написать

$$U(t) = S_1(t)\,\Delta C_1 + S_2(t)\,\Delta C_2.$$

При $t_{ср} = t_1$

$$U(t_1) = S_1(t_1)\,\Delta C_1 + S_2(t_1)\,\Delta C_2,$$

а при $t_{ср} = t_2$

$$U(t_2) = S_1(t_2)\,\Delta C_1 + S_2(t_2)\,\Delta C_2. \tag{17}$$

Система уравнений (17) имеет решение при условии

$$\frac{S_1(t_1)}{S_2(t_1)} \neq \frac{S_1(t_2)}{S_2(t_2)}. \qquad (18)$$

Чтобы выполнялось условие (18), температурные коэффициенты теплопроводности компонентов не должны быть одинаковыми.

Действительно, при $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3$ из (15) и (16) следует, что

$$\frac{S_1(t_1)}{S_2(t_1)} = \frac{S_1(t_2)}{S_2(t_2)} = \frac{\lambda_1^\circ - \lambda_3^\circ}{\lambda_2^\circ - \lambda_3^\circ},$$

и система (17) превращается в одно уравнение с двумя неизвестными.

Из (17) следует

$$U(t_1) - \frac{S_2(t_1)}{S_2(t_2)} U(t_2) = \left[S_1(t_1) - S_1(t_2)\frac{S_2(t_1)}{S_2(t_2)}\right] \Delta C_1; \qquad (19)$$

$$\frac{S_1(t_2)}{S_1(t_1)} U(t_1) - U(t_2) = \left[\frac{S_1(t_2)}{S_1(t_1)} S_2(t_1) - S_2(t_2)\right] \Delta C_2. \qquad (20)$$

Каждая из разностей напряжений, представленных уравнениями (19) и (20), зависит от содержания только одного из компонентов, первого или второго.

Постоянный коэффициент перед одним из напряжений $U(t_1)$ или $U(t_2)$, равный отношению чувствительностей, выбирается меньшим единицы, так что умножение на этот коэффициент осуществляется посредством обычного делителя напряжения.

Выражения в квадратных скобках — также постоянные коэффициенты — определяют масштаб и учитываются при градуировке.

Практическое схемное исполнение рассматриваемого способа целесообразно в виде двух отдельных измерительных мостов, в измерительных камерах одного из которых поддерживается одна средняя температура газа, а в камерах другого — отличная от нее температура. Различие в средних температурах газа может быть достигнуто либо нагреванием или охлаждением одного из металлических блоков с чувствительными элементами, либо поддержанием различной температуры чувствительных элементов в двух мостах.

Второй способ значительно удобнее: проще электрическая схема прибора, металлический блок для обоих мостов может быть сделан общим. Этот способ был разработан и практически использован СКБ аналитического приборостроения в 1952 г.

ПРИМЕНЕНИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ЯЧЕЕК С ПОВЫШЕННОЙ ДОЛЕЙ КОНВЕКЦИИ В ТЕПЛОПЕРЕДАЧЕ

Возможности повышения избирательности метода теплопроводности применением измерительных ячеек с повышенной долей конвекции в теплопередаче и схемные приемы осуществления этих возможностей сходны с изложенным выше в отношении использования различия температурных коэффициентов теплопроводности.

Одной из попыток использовать конвективную теплопередачу является работа Минтера [5], в которой показано, что зависимость суммарной теплопередачи от давления газа для различных по составу газовых смесей дает возможность провести лабораторный анализ некото-

рых трехкомпонентных смесей методом сравнения с двухкомпонентными смесями известного состава. Этот метод весьма сложен, непригоден для непрерывного анализа и обладает низкой чувствительностью и малой точностью измерения.

Наиболее эффективно сочетание измерительных ячеек с повышенной конвективной составляющей теплопередачи с обычными ячейками по теплопроводности. Такое сочетание позволяет получить два напряжения, различно зависящие от концентраций компонентов газовой смеси — систему двух уравнений.

Наличие двух уравнений дает возможность решить задачу одновременного измерения концентраций двух компонентов газовой смеси.

Система уравнений имеет следующий вид

$$\left.\begin{aligned} U_{\text{к}} &= S_1(\lambda, \rho, \eta, C_P)_1 \Delta C_1 + S_2(\lambda, \rho, \eta, C_P)_2 \Delta C_2 \\ U_{\text{тп}} &= S_1(\lambda)_1 \Delta C_1 + S_2(\lambda)_2 \Delta C_2 \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

где $U_{\text{к}}$ — напряжение, обусловленное ячейками с повышенной конвективной составляющей теплопередачи;

$U_{\text{тп}}$ — напряжение, обусловленное обычными ячейками теплопроводности;

$S_1(\lambda,\rho,\eta,C_P)_1$ и $S_1(\lambda)_1$ и, соответственно, $S_2(\lambda,\rho,\eta,C_P)_2$ и $S_2(\lambda)_2$ — чувствительности к первому и второму компонентам газовой смеси;

ΔC_1 и ΔC_2 — изменения концентрации первого и второго компонентов.

Так как чувствительности в одном случае зависят только от теплопроводности компонентов смеси, а в другом — также и от их вязкости, плотности, теплоемкости, определяющих конвективную теплопередачу, то, в общем случае, выполняется условие

$$\frac{S_1(\lambda, \rho, \eta, C_P)_1}{S_2(\lambda, \rho, \eta, C_P)_2} \neq \frac{S_1(\lambda)_1}{S_2(\lambda)_2},$$

необходимое для того, чтобы система уравнений имела решение.

При разработке газоанализаторов с применением рассматриваемого способа возникают две следующие основные задачи:

1) создание измерительных ячеек с повышенной конвективной составляющей теплопередачи;

2) решение системы двух уравнений при помощи соответствующей электрической измерительной схемы.

Решение первой задачи, т. е. повышение конвективной составляющей теплопередачи, может быть достигнуто:

а) увеличением размеров горизонтального сечения камеры измерительной ячейки. Для камеры в виде вертикального цилиндра это сводится к увеличению ее диаметра. Если оптимальный диаметр камеры ячейки по теплопроводности составляет 4—6 *мм*, то для ячейки с увеличенной конвекцией диаметр камеры должен быть примерно 20—25 *мм*. Возможно применение камеры в виде горизонтального цилиндра;

б) горизонтальным расположением чувствительного элемента в камере. Как известно, такое расположение приводит к увеличению влияния конвективной теплопередачи по сравнению с вертикальным расположением чувствительного элемента и поэтому не применяется в обычных ячейках по теплопроводности;

в) увеличением разности между температурой чувствительного элемента и температурой стенки камеры. Скорость передачи тепла конвекцией пропорциональна в первом приближении квадрату разности

температур, в то время как скорость передачи тепла за счет теплопроводности газа пропорциональна первой степени этой разности;

г) повышением давления газа в камере. Как известно, теплопроводность газа не зависит от давления, скорость же передачи тепла конвекцией пропорциональна квадрату давления газа.

Наиболее полным в смысле использования всех возможностей рассматриваемого способа повышения избирательности, является решение второй задачи, основывающейся на применении логометрической схемы компаратора напряжения переменного тока, особенности и свойства которой будут рассмотрены ниже.

Сочетание измерительных ячеек по теплопроводности с ячейками, характеризующимися повышенной конвекцией, может быть использовано не только для одновременного измерения концентрации двух компонентов газовой смеси, но и для исключения влияния неизмеряемых компонентов при измерении содержания одного компонента смеси. Одна задача такого рода была решена этим методом в 1958 г. в СКБ аналитического приборостроения.

СХЕМНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КОМПЕНСАЦИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ НЕИЗМЕРЯЕМЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Способ схемной электрической компенсации заключается во введении в измерительную схему газоанализатора электрических сигналов — напряжений, зависящих от содержания неизмеряемых компонентов анализируемой газовой смеси и компенсирующих влияние этих компонентов на показания газоанализатора.

Схемная электрическая компенсация основана на использовании возможностей логометрической схемы компаратора напряжения переменного тока [6].

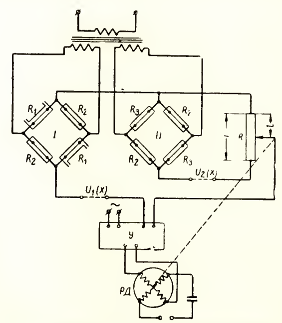


Рис. 2. Измерительная схема компаратора напряжения переменного тока

Эта схема изображена на рис. 2 и состоит из двух измерительных мостов — рабочего *I* и сравнительного *II*, находящихся в одном металлическом блоке и питаемых от двух вторичных обмоток понижающего трансформатора. Рабочий мост состоит из двух открытых чувствительных элементов R_1, омываемых анализируемым газом, и двух чувствительных элементов R_2, в запаянных ампулах которых находится газовая смесь, соответствующая началу шкалы газоанализатора. Сравнительный мост состоит из двух чувствительных элементов R_2, в запаянных ампулах которых находится газовая смесь, соответствующая началу шкалы, и двух чувствительных элементов R_3, ампулы которых заполнены смесью, соответствующей концу шкалы газоанализатора.

Напряжение $U_р$ в диагонали рабочего моста определяется теплопроводностью анализируемого газа. Напряжение $U_с$ в диагонали сравнительного моста не зависит от состава анализируемого газа и равно максимальному значению $U_р$.

На схеме обозначены также:

R — реохорд показывающего (самопишущего, регулирующего) прибора газоанализатора;

У — усилитель электронного компенсатора, управляющий реверсивным уравновешивающим двигателем *РД*;

l — длина участка реохорда от его начала до подвижного контакта. Значение величины l определяет положение подвижного контакта реохорда, следовательно, и показания прибора;

L — полная длина реохорда;

U_l — часть напряжения, снимаемая с участка реохорда длиной l.

Условие равновесия схемы

$$U_р = U_l = \frac{l}{L} U_с,$$

откуда

$$l = L \frac{U_р}{U_с}. \qquad (22)$$

Показания прибора определяются, таким образом, отношением напряжения в диагонали рабочего моста к напряжению в диагонали сравнительного моста. Такая схема двух мостов поэтому является логометрической. Так как напряжения $U_р$ и $U_с$ одинаково изменяются при изменении напряжения питания моста и температуры окружающей среды, то показания газоанализатора не зависят от указанных факторов.

Эта особенность схемы компаратора напряжений позволяет повысить измерительные характеристики газоанализатора при одновременном упрощении его конструкции и обслуживания. Для использования в целях создания схемной компенсации важны, кроме разобранной, следующие две особенности этой схемы.

Первая особенность заключается в том, что схема компаратора напряжения может работать, как счетно-решающий элемент. Пусть последовательно с напряжениями в диагоналях рабочего и сравнительного мостов включены, как это показано на рис. 2, напряжения $U_1(x)$ и $U_2(x)$, где x — любой параметр, вызывающий погрешность измерения.

Если l — показания прибора до включения $U_1(x)$ и $U_2(x)$, то при включении только $U_1(x)$ измененные показания l_1 равны

$$l_1 = L \frac{U_р \pm U_1(x)}{U_с} = l \pm L \frac{U_1(x)}{U_с} = l \pm f_1(x),$$

$$f_1(x) = L \frac{U_1(x)}{U_с}. \qquad (23)$$

При включении только $U_2(x)$

$$l_2 = L\frac{U_p}{U_c \pm U_2(x)} = L\frac{U_p}{U_c} \cdot \frac{U_c}{U_c \pm U_2(x)} = l \cdot f_2(x), \tag{24}$$

$$f_2(x) = \frac{U_c}{U_c \pm U_2(x)}.$$

При включении $U_1(x)$ и $U_2(x)$

$$l_3 = L\frac{U_p \pm U_1(x)}{U_c \pm U_2(x)} = l \cdot f_2(x) + f_3(x),$$

$$f_3(x) = \frac{L \cdot U_1(x)}{U_c \pm U_2(x)}. \tag{25}$$

Из формул (23), (24) и (25) видно, что при включении напряжений $U_1(x)$ и $U_2(x)$ измененные показания отличаются от первоначальных переменными слагаемыми и переменными множителями, откуда следует, что в логометрической схеме компаратора напряжения возможны операции сложения, вычитания, умножения и деления.

Вторая особенность рассматриваемой схемы компаратора напряжения заключается в возможности изменения кривизны градуировочной кривой с целью получения линейной зависимости.

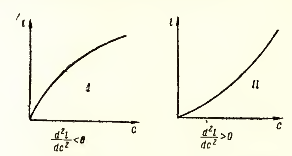


Рис. 3. Нелинейные градуировочные характеристики двух типов

Нелинейные градуировочные кривые могут быть двух видов, показанных на рис. 3, на котором по оси абсцисс отложены концентрации измеряемого компонента смеси, а по оси ординат — показания прибора. Для кривой первого вида вторая производная от показаний по концентрации, определяющая кривизну, меньше нуля, для кривой второго вида — больше нуля.

Образуем функцию

$$l_4 = L\frac{U_p}{U_c + KU_p} = L\frac{U_p}{U_c} \cdot \frac{U_c}{U_c + KU_p} = l\frac{1}{1 + \frac{K}{L} \cdot l} = l \cdot f(l),$$

$$K = \text{const, причем } 1 < K < 1 \text{ и } f(l) = \frac{1}{1 + \frac{K}{L} \cdot l}. \tag{26}$$

Функция l_4 соответствует включению последовательно с напряжением в диагонали сравнительного моста напряжения, равного части напряжения диагонали рабочего моста.

Измененные показания l_4 отличаются от первоначальных множителем, которым является функция первоначальных показаний $f(l)$.

Кривизна для l_4 будет отличаться от кривизны для l. Если необходимо выпрямить градуировочную кривую, то для случая I нужно, чтобы $f(l)$ росло с увеличением l, т. е. K должно быть меньше нуля.

Для случая II, наоборот, необходимо, чтобы $f(l)$ уменьшалось с ростом l и K было > 0. Практически нетрудно подобрать K в пределах от $+1$ до -1 с тем, чтобы градуировочную кривую достаточно приблизить к прямой.

Из сказанного видно, что логометрическая схема компаратора напряжения переменного тока является весьма гибкой и позволяет осуществлять разнообразные варианты компенсации.

Погрешности измерения, вызываемые каким-либо фактором, могут быть двоякого рода: погрешности, не зависящие от содержания измеряемого компонента и вызывающие лишь смещение нуля, и погрешности, зависящие от содержания измеряемого компонента и вызывающие изменение чувствительности. Получив электрический сигнал — напряжение, определяемое фактором, вызывающим погрешность, можно скомпенсировать погрешность, вводя поправки в виде слагаемых (смещение нуля) и множителей (изменение чувствительности), как это показано в уравнениях (23), (24) и (25).

Таким способом могут быть скомпенсированы не только влияния неизмеряемых компонентов, но и влияние таких факторов, как температура окружающей среды, давление газа и т. п.

Поскольку логометрическая схема компаратора напряжения работает на переменном токе, можно легко разделять цепи питания и сигналы в измерительных цепях.

Ниже разобраны несколько случаев применения схемной электрической компенсации.

1. Применение схемной компенсации погрешностей, в сочетании с использованием промежуточной химической реакции. Как было показано выше, при измерениях с использованием промежуточной химической реакции возникают погрешности, зависящие от номинальной величины теплопроводности — см. формулы (3) и (5). Если необходимо, например, определять содержание двуокиси углерода по изменению теплопроводности анализируемой газовой смеси после ее поглощения, причем номинальная величина теплопроводности значительно (в 1,5—2 раза) изменяется из-за независимого изменения состава неизмеряемых компонентов, появляются значительные по величине погрешности, определяемые указанными формулами.

Номинальное значение теплопроводности, определяющее величину погрешности, может быть измерено обычным способом, при помощи измерительного моста по теплопроводности. Напряжение на диагонали такого моста и служит компенсирующим напряжением.

Погрешность в данном случае заключается только в изменении чувствительности. Компенсация должна поэтому выражаться в умножении нескомпенсированных показаний на коэффициент, зависящий от номинальной величины теплопроводности газа. Как следует из формулы (24), источник компенсирующего напряжения (т. е. третий мост) должен быть включен последовательно с напряжением сравнительного моста.

На рис. 4 показана принципиальная измерительная схема газоанализатора с компенсацией погрешностей, возникающих при использовании промежуточной химической реакции, примененная в одном из приборов, разработанных СКБ аналитического приборостроения АН СССР.

Анализируемый газ омывает чувствительные элементы R_1 моста I, затем направляется в реакционное устройство для поглощения или сжи-

гания анализируемого компонента, после чего омывает чувствительные элементы R_2 моста *I* и чувствительные элементы R_2 моста *II*.

Напряжение в диагонали моста *I* определяется изменением теплопроводности в результате химической реакции и значением теплопроводности фона, напряжение в диагонали моста *II* — значением теплопроводности фона.

Ампулы чувствительных элементов R_3 моста *II* наполнены смесью, соответствующей либо одному из предельных, либо среднему составу фона.

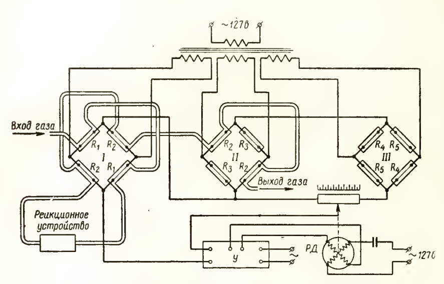


Рис. 4. Измерительная схема газоанализатора с компенсацией погрешностей, возникающих при использовании промежуточной химической реакции

У — усилитель, *РД* — реверсивный двигатель

Напряжение на диагонали моста *III* — сравнительное.

Рассмотренная схемная компенсация погрешностей, характерных для измерения с использованием промежуточной химической реакции, является важным усовершенствованием этого способа измерения. Возможность применения указанного способа измерения без компенсации погрешностей весьма ограничена, так как изменение теплопроводности газовой смеси на величину 10—20% из-за изменения состава неизмеряемого фона приводит уже к появлению погрешности, превышающей 20% от измеряемой величины. Применение компенсации снимает это ограничение и значительно расширяет область применения измерения с использованием промежуточной химической реакции.

2. **Применение схемной компенсации погрешностей в сочетании с использованием различия температурных коэффициентов теплопроводности.** Различие температурных коэффициентов теплопроводности компонентов анализируемого газа может быть использовано не только для измерения содержания двух компонентов сложной газовой смеси, но и для компенсации погрешностей от изменения состава неизмеряемых компонентов, при измерении концентрации одного компонента. При измерении содержания двуокиси углерода в смеси $CO + O_2 + N_2$ изменение содержания кислорода в большом диапазоне, например, на $\pm 20\%$ по объему, вносит погрешность измерения, равную примерно $\pm 3\%$ CO_2. Для компенсации погрешности используется различие значений температурных ко-

эффициентов теплопроводности, которое для двуокиси углерода примерно в два раза больше, чем для азота и кислорода.

Принципиальная схема такого газоанализатора, разработанного в СКБ, показана на рис. 5. Чувствительные элементы мостов *I*, *II*, *III* — одинаковы. В ампулах чувствительных элементов моста *I* средняя температура газа примерно 50° С, в ампуле чувствительных элементов моста *III* (за счет повышенного тока питания моста) — примерно 100° С. Открытые чувствительные элементы мостов *I* и *III* омываются анализируемым газом. Мост *II* — сравнительный.

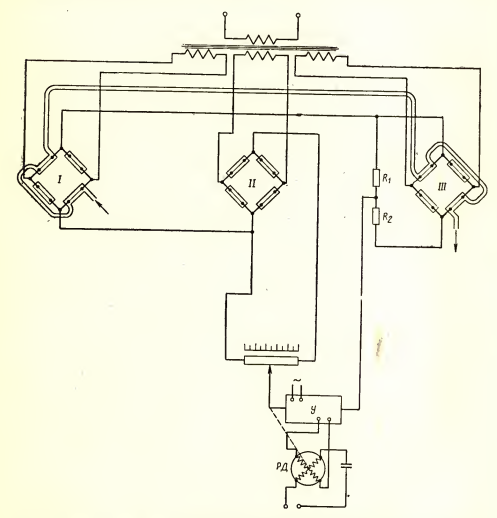


Рис. 5. Измерительная схема газоанализатора с использованием различия температурных коэффициентов теплопроводности

У — усилитель, *РД* — реверсивный двигатель

Тогда

$U_I = S(CO_2)\,\Delta CO_2 + S(O_2)\,\Delta O_2$ —напряжение на диагонали моста *I*,

$U_{III} = n\,[S(CO_2)\,\Delta CO_2 + mS(O_2)\,\Delta O_2]$ — напряжение на диагонали моста *III*.

Слагаемые этих равенств обозначают:

$S(CO_2)\Delta CO_2$ — часть напряжения U_1, определяемая концентрацией двуокиси углерода — «полезный сигнал»;

$S(O_2)\Delta O_2$ — погрешность от изменения содержания кислорода;

m и n — постоянные множители.

Для моста *III* относительная величина погрешности, благодаря различию в температурных коэффициентах теплопроводности CO_2, O_2 и N_2, в m раз больше, чем для моста *I*.

Напряжение

$$U_I - \frac{1}{mn} U_{III} = \left(1 - \frac{1}{m}\right) S(CO_2)\Delta CO_2$$

не зависит от содержания кислорода.

Операция умножения U_{III} на постоянный множитель $\frac{1}{mn}$ осуществляется делителем напряжения R_1 и R_2 (см. рис. 5).

Компенсация действует таким образом, что показания газоанализатора не зависят не только от содержания кислорода, но, по той же причине, и от содержания водяных паров в газовой смеси.

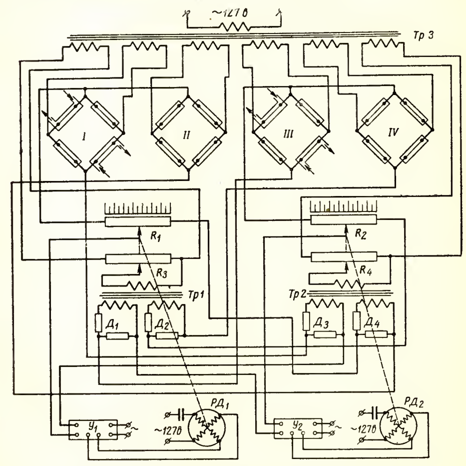


Рис. 6. Измерительная схема двухкомпонентного газоанализатора с взаимной компенсацией погрешностей

$У_1$ и $У_2$ — усилители; $РД_1$ и $РД_2$ — реверсивные двигатели; $Д_1$, $Д_2$, $Д_3$ и $Д_4$ — делители напряжения; *Тр1*, *Тр2* и *Тр3* — трансформаторы

3. **Многокомпонентные комбинированные газоанализаторы.** Компенсационные возможности логометрической измерительной схемы компаратора напряжения могут быть использованы для создания многокомпонентных комбинированных газоанализаторов, в которых применяются приемники, основанные не только на принципе теплопроводности с повышенной избирательностью, но и приемники, основанные на других принципах действия, например, термомагнитные, термохимические. Газоанализаторы, основанные на этих принципах, не являются абсолютно избирательными, т. е. не свободны от влияния неизмеряемых компонентов. В случаях, когда эти влияния велики и не укладываются в допустимые пределы, построение схемы компенсации, связывающей выходные напряжения приемников различных систем, позволяет либо устранить полностью влияние неизмеряемых компонентов, либо свести это влияние к допустимому минимуму.

На рис. 6 показана примерная схема двухкомпонентного газоанализатора с приемниками двух различных систем с взаимной компенсацией влияния неизмеряемых компонентов. Мосты *I* и *II* совместно с реохордом R_1 усилителем $У_1$ и реверсивным двигателем $РД_1$, образуют обычную логометрическую схему для измерения концентрации первого компонента газовой смеси посредством приемника одной системы, например, по принципу теплопроводности. Аналогично, мосты *III* и *IV* образуют логометрическую схему для измерения второго компонента смеси посредством приемника другой системы, например, термомагнитного. На приведенной схеме показан вариант, наиболее неблагоприятный в том смысле, что сигнал первого приемника зависит от содержания в смеси второго компонента, являющегося для этого приемника неизмеряемым компонентом, и, наоборот, сигнал второго приемника зависит от концентрации в смеси первого компонента, причем влияния неизмеряемых компонентов на сигналы первого и второго приемников выражаются как в смещении нуля, так и в изменении чувствительности. Как это было показано выше, компенсирующие напряжения должны быть включены последовательно с рабочими мостами *I* и *III* (для компенсации смещения нуля) и со сравнительными мостами *II* и *IV* логометрических схем (для компенсации изменения чувствительности).

Для формирования компенсирующих напряжений служат реохорды R_2 и R_4, подвижные контакты которых механически связаны с подвижными контактами основных реохордов R_1 и R_3, а также разделительные трансформаторы *Тр1* и *Тр2* и делители напряжения $Д_1$, $Д_2$, $Д_3$ и $Д_4$, каждый из которых состоит из двух сопротивлений. При помощи реохордов R_2 и R_4, на которые подаются напряжения со вторичных обмоток общего трансформатора питания *Тр3,* создаются напряжения, пропорциональные «показаниям» каждого из приемников, а следовательно, пропорциональные погрешности, обусловленной влиянием неизмеряемого компонента на работу другого приемника. Эти напряжения снимаются с участков «начало реохорда — подвижный контакт» реохордов R_2 и R_4. Разделительными трансформаторами *Тр1* и *Тр2* каждое из этих напряжений делится на два независимых напряжения, одно из которых предназначено для компенсации смещения нуля, а второе — для компенсации изменения чувствительности. Подбором сопротивлений делителей $Д_1$, $Д_2$, $Д_3$ и $Д_4$ устанавливается необходимое значение каждого из компенсирующих напряжений, точно соответствующих определенному конкретному влиянию неизмеряемого компонента.

Напряжения, снимаемые с делителей, уже непосредственно включаются в измерительную схему. Например, напряжение, снимаемое с делителя $Д_1$, включается последовательно с мостом *III* и предназна-

чается для компенсации зависящего от концентрации первого компонента смещения нуля приемника, измеряющего концентрацию второго компонента. Напряжение, снимаемое с делителя $Д_4$, включается последовательно с мостом *II* и предназначено для компенсации того изменения чувствительности первого приемника, которое определяется концентрацией в смеси второго компонента.

Рассмотренные способы повышения избирательности метода теплопроводности позволяют значительно расширить область применения газоанализаторов, работающих по этому методу и являющихся по своим эксплуатационным качествам, простоте и высокой надежности одними из наиболее пригодных для широкого промышленного применения.

Предлагаемые пути повышения избирательности газоанализаторов по теплопроводности находят применение в работах СКБ аналитического приборостроения и для газоанализаторов других систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Senftleben. „Ztschr. f. Physik". **74** (1932). С. 757.
2. H. Senftleben, W. Braun. „Ztschr. f. Physik". **102** (1936) 7/8. С. 480.
3. H. Senftleben, H. Gladisch. „Naturwissenschaften". **34** (1947) 6. С. 187.
4. H. Senftleben, H. Gladisch. „Ztschr. f. Physik". **126** (1949) 3/4. С. 289.
5. C. Minter. „Anal. Chem.". **19** (1947) 7. С. 464.
6. Б. Б. Ершов, Д. Л. Оршанский, В. А. Павленко, Ф. М. Холов, Д. М. Шейнин. «Вестник приборостроения». Бюллетень техн.-эконом. информации, Вып. 1. Киев. 1959. С. 41—44

М. Т. БОРОК

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

ОБ АНАЛИЗЕ ГАЗОВ ПО ТЕПЛОТЕ ДИССОЦИАЦИИ

Из тепловых свойств газов и газовых смесей для аналитических целей наиболее широко используется, как известно, теплопроводность. Однако однозначность изменения коэффициента теплопроводности анализируемой газовой смеси при изменении ее температуры, которая является одной из основных предпосылок возможности анализа газа методом теплопроводности, имеет место, очевидно, лишь при условии термической устойчивости всех компонентов газовой смеси. В тех случаях, когда анализируемая газовая смесь состоит из сложных химических соединений, причем какое-либо химическое соединение термически неустойчиво и при изменении температуры газа обратимо или необратимо диссоциирует на более простые составные части, зависимость коэффициента теплопроводности газовой смеси от температуры будет аномальной и применение метода теплопроводности для анализа подобной газовой смеси становится затруднительным.

Процесс диссоциации химического соединения связан с затратой тепловой энергии, значение которой (в расчете на моль вещества) при некоторых неизменных условиях имеет, как известно, строго определенное значение. Поэтому теплоту реакции диссоциации можно рассматривать как характерное свойство данного газообразного химического соединения, которое может быть использовано для измерения концентрации этого соединения в газовой смеси.

Сущность метода измерения концентрации диссоциирующего компонента газовой смеси по тепловому эффекту реакции диссоциации, предложенного автором *, состоит в следующем.

Предположим, что в ограниченный объем помещены два различных по температуре тела (нагреватель и холодильник), а окружающая эти тела газовая смесь путем теплопроводности осуществляет перенос тепла от нагревателя к холодильнику, вследствие чего температура нагревателя уменьшается. При введении в газовую смесь способного диссо-

* М. Т. Борок. Авторское свидетельство № 128202. Бюллетень изобретений № 9 за 1960 г.

циировать компонента и при известной степени нагрева газа можно наблюдать реакцию диссоциации этого компонента, сопровождающуюся дополнительным отбором тепла от нагревателя и, следовательно, дополнительным уменьшением его температуры. При постоянных условиях осуществления процесса степень дополнительного охлаждения нагревателя будет зависеть, очевидно, только от концентрации диссоциирующего компонента.

Ввиду того что результатом процесса диссоциации является изменение температуры нагревателя, измерение концентрации диссоциирующего компонента по тепловому эффекту реакции диссоциации можно свести, как и в газоанализаторах по теплопроводности, к измерению электрического сопротивления нагреваемого током проводника (чувствительного элемента), расположенного, например, по оси цилиндрической камеры, стенки которой имеют относительно более низкую температуру. При этом необходимо два чувствительных элемента, омываемых анализируемой газовой смесью, и два чувствительных элемента, омываемых образцовой газовой смесью постоянного состава, включить в схему электрического моста, а об изменении значения сопротивления рабочих чувствительных элементов при изменении концентрации диссоциирующего компонента в анализируемой газовой смеси судить, как обычно, по изменению напряжения на вершинах измерительной диагонали этого моста.

Скорость диссоциации, как и скорость всех химических процессов, зависит от температуры. При увеличении температуры газа скорость диссоциации также увеличивается, поэтому интенсивность теплопередачи от чувствительного элемента за счет теплового эффекта реакции диссоциации с увеличением температуры газа будет возрастать. Однако, начиная с некоторого значения, дальнейшее увеличение температуры газа будет сопровождаться уменьшением интенсивности указанной теплопередачи из-за уменьшения количества недиссоциированного компонента. Таким образом, вследствие отмеченной особенности кинетики процесса диссоциации, при некоторой вполне определенной температуре чувствительных элементов возникнет максимум интенсивности теплопередачи от чувствительного элемента газоанализатора; этому максимуму будет, очевидно, соответствовать максимум напряжения на вершинах измерительной диагонали моста при определенном токе его питания.

В общем случае процесс диссоциации компонента может проходить в несколько стадий. Так как температуры, соответствующие максимумам интенсивности теплопередачи в различных стадиях реакции диссоциации, различны, то соответствующие максимумы напряжения на вершинах измерительной диагонали моста будут наблюдаться при различных, но определенных токах питания его плеч.

По значению напряжения на вершинах измерительной диагонали моста (в частном случае по значению максимума этого напряжения) при фиксированном токе питания можно судить о концентрации известного газообразного компонента газовой смеси, т. е. решить аналитическую задачу количественно. Кроме того, по положению максимума или системы максимумов напряжения на вершинах измерительной диагонали на шкале температур (соответственно по значениям токов питания моста при максимумах указанного напряжения) можно, по-видимому, в ряде случаев определить компонент, являющийся причиной возникновения этих максимумов, т. е. в ряде случаев можно решить аналитическую задачу также и качественно.

Использование метода предполагает знание термодинамических характеристик диссоциирующих газообразных веществ, позволяющее предсказать количество максимумов теплопередачи и их положение на шкале температур, а также знание зависимостей ординат максимумов теплопередачи от концентрации данного компонента газовой смеси. Указанные характеристики могут быть либо определены на основании литературных данных, либо получены при градуировке конкретного газоанализатора.

В качестве примера определения компонента газовой смеси по тепловому эффекту реакции диссоциации этого компонента рассмотрим анализ двуокиси азота в воздухе.

Обратимая гомогенная реакция диссоциации двуокиси азота протекает по многостадийной схеме

$$
\begin{array}{l}
N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 - q_1 \\
\qquad\qquad \downarrow\uparrow \\
\qquad\quad 2NO + O_2 - 2q_2 \\
\qquad\qquad \downarrow\quad\uparrow \\
\qquad\qquad N_2 + O_2 - 2q_3,
\end{array}
$$

где величины теплоты диссоциации N_2O_4, NO_2 и NO соответственно равны $q_1 \approx 14$ *ккал/моль*, $q_2 \approx 32$ *ккал/моль*, $q_3 \approx 122$ *ккал/моль*.

Приемник экспериментального газоанализатора был выполнен в виде металлического блока с двумя горизонтальными каналами, по одному из которых проходил анализируемый газ, по другому — чистый воздух, и с несколькими вертикальными каналами, в которых устанавливались чувствительные элементы — остеклованные термосопротивления из платиновой проволоки — и в которые газ из горизонтальных каналов проникал путем диффузии. Чувствительные элементы были включены в схему моста, питаемого от источника стабилизированного напряжения. Напряжение на вершинах измерительной диагонали моста

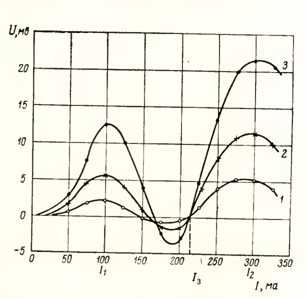


Рис. 1. Зависимость напряжения на вершинах измерительной диагонали моста от тока питания моста при различных концентрациях суммы $NO_2+N_2O_4$
1 — 2%; *2* — 3,7%; *3* — 7,0% объемных $NO_2 + N_2O_4$

измерялось милливольтметром. Перед измерениями при каждом токе приемник газоанализатора продувался чистым воздухом и производилась балансировка моста. Приемник был термостатирован при температуре около 50° С.

Один из результатов измерений иллюстрируется кривыми на рис. 1, из которого видно, что при токах моста $I_1 \approx 100$ *ма* и $I_2 \approx 300$ *ма* наблюдаются максимумы напряжения в его измерительной диагонали. Причиной возникновения первого максимума является теплопередача от чувствительного элемента, обусловленная реакцией $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 - q_1$; возникновение второго максимума обусловлено реакцией $2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2 - 2q_2$.

Максимум напряжения, обусловленный реакцией $2NO \rightleftarrows N_2 + O_2 - 2q_3$, в данном случае не наблюдался, так как чувствительные элементы не допускали увеличения температуры, необходимой для осуществления этой реакции при соответствующей степени диссоциации NO.

При постоянных условиях анализа взаимное положение максимумов напряжения на вершинах моста на шкале токов характерно для двуокиси азота. Следовательно, если бы через приемник газоанализатора проходил воздух с неизвестным компонентом, причем при последовательном изменении токового режима моста возникли бы два максимума напряжения на его вершинах при токах I_1 и I_2, то можно было бы предполагать, что причиной возникновения этих максимумов является присутствие в воздухе двуокиси азота, так как существование другого газообразного компонента с подобными свойствами мало вероятно.

Ордината напряжения на вершинах измерительной диагонали моста, как следует из того же рисунка, зависит от концентрации двуокиси азота. Следовательно, проградуировав заранее приемник газоанализатора при фиксированном токе питания моста, можно по значению указанного напряжения определить концентрацию двуокиси азота в анализируемом воздухе. Это определение можно производить в области первого и второго пика напряжения моста.

Как видно из рисунка, с увеличением концентрации двуокиси азота чувствительность измерений заметно увеличивается, вследствие чего шкала газоанализатора становится нелинейной. Это объясняется тем, что степень диссоциации N_2O_4 (первый пик) или NO_2 (второй пик) с увеличением их концентрации соответственно уменьшается, что приводит к увеличению количества недиссоциированного компонента, попадающего в каналы чувствительных элементов приемника, и, следовательно, к увеличению относительного изменения температуры чувствительных элементов.

В приведенном выше случае производились измерения концентрации суммы $NO_2 + N_2O_4$ по тепловому эффекту диссоциации одного из компонентов. Очевидно, при измерении тем же методом концентрации только NO_2 или только N_2O_4 шкала газоанализатора будет практически линейной. При этом чувствительность измерений будет более высокой. Как показывают расчет и эксперимент, чувствительность измерений рассматриваемым методом только концентрации N_2O_4 при токе питания моста, равном I_1, приблизительно вдвое выше чувствительности измерений концентрации водорода методом сравнения теплопроводности.

Специфика зависимости напряжения на вершинах измерительной диагонали моста от тока питания (температуры чувствительных элементов), обусловленная процессом диссоциации, позволяет осуществить избирательный анализ газовой смеси на содержание диссоциирующего компонента в присутствии компонентов с отличной от основного газового фона теплопроводностью. Как видно из рисунка, в данном случае

при токе $I_3 = 220$ *ма* электрический мост находится в уравновешенном состоянии при любых концентрациях двуокиси азота. Поэтому, если бы в газовой смеси присутствовал компонент с отличной от воздуха теплопроводностью, например, H_2, CO_2 и пр., то при токе I_3 напряжение на вершинах измерительной диагонали моста имело бы определенное значение, зависящее только от концентрации указанного компонента. Следовательно, применяя приемник газоанализатора, состоящий из блока с двумя раздельными мостами (рис. 2), один из которых питается, например, током I_1, а второй — током I_3, и вычитая из напряжения на вершинах первого моста напряжение на вершинах второго моста, можно измерить концентрацию двуокиси азота вне зависимости от присутствия неизмеряемого компонента. Подобный прием можно осуществить и в тех случаях, когда в интервале значений рабочих токов моста отсутствует ток, при котором наблюдается равновесие моста; при этом функциональная зависимость результатов анализа от концентрации определяемого компонента будет более сложной, что и подтверждается экспериментом.

Рис. 2. Схема включения рабочего и компенсирующего мостов

И. Г. ПЕРЕВЕЗЕНЦЕВ

Уральский научно-исследовательский химический институт (УНИХИМ)

АВТОМАТИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ, РАЗРАБОТАННЫЕ В УНИХИМе

Электрические газоанализаторы по теплопроводности применяются для анализа содержания компонентов газовой смеси, резко отличающихся по теплопроводности от остальных компонентов газовой смеси, например для определения содержания в воздухе таких газов, как SO_2, CO_2, H_2, Cl_2 и др.

При проектировании приемников газоанализаторов по теплопроводности необходимо обеспечить достаточно малую инерционность (запаздывание показаний) газоанализаторов при малой его погрешности, обусловленной колебаниями скорости протекания газовой смеси через приемник. Оба эти требования противоречат друг другу. С целью уменьшения инерции желательно увеличить количество газовой смеси, протекающей через приемник в единицу времени. С другой стороны, для уменьшения погрешности от колебания скорости газовой смеси необходимо уменьшить напор (перепад давления), под которым газовая смесь протекает через рабочую камеру приемника (в которой расположено термосопротивление); иначе говоря, необходимо уменьшить скорость потока газа в рабочей камере приемника.

Чтобы сочетать оба условия, в приемниках газоанализаторов (ГЭ-У2, ТКГ-4) вся анализируемая газовая смесь протекает через центральный канал *4* (рис. 1) приемника, и лишь незначительная ее часть (5—10%) поступает в рабочую камеру *6* через узкое отверстие *7*. Перепад давления между отверстием *7* входа газа в рабочую камеру и отверстием *5* выхода смеси весьма мал. В результате нельзя осуществить дополнительную очистку газа, поступающего в рабочую камеру, и при малейшем загрязнении отбираемого на анализ газа загрязняются узкие каналы и сама рабочая камера. Это ведет к уменьшению скорости протекающего через камеру газа и к уменьшению чувствительности прибора, что в конечном счете увеличивает погрешность прибора или совсем выводит его из строя.

В предлагаемых конструкциях электрических газоанализаторов через приемник протекает только небольшая часть (5—10%) поступающего на анализ газа, необходимая для работы прибора, а остальная, основная масса газовой смеси, пропускается мимо приемника через диафрагму *2* (рис. 2).

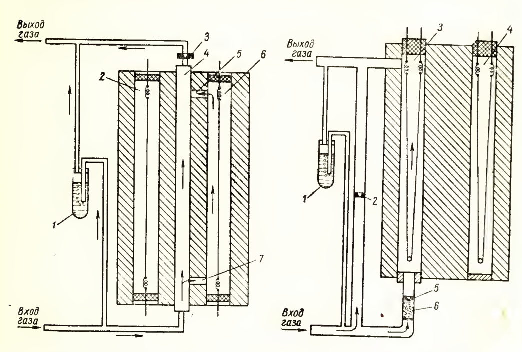


Рис. 1. Принципиальная схема приемника старой конструкции
1 — маностат; *2* — сравнительная камера; *3* — дроссель; *4* — центральный канал; *5*, *7* — узкие отверстия; *6* — рабочая камера

Рис. 2. Принципиальная схема приемника новой конструкции
1 — маностат; *2* — обводная диафрагма; *3* — рабочая камера; *4* — сравнительная камера; *5* — острая диафрагма; *6* — дополнительный фильтр

Между входным и выходным штуцерами рабочей камеры обеспечивается большой перепад давления (80—100 *мм* вод. ст.), что позволяет применить дополнительную очистку газа от механических примесей в фильтре *6*. Поэтому при нарушении очистки забираемого на анализ газа приемник не сразу будет загрязняться, как это наблюдалось в приборах старой конструкции, а через довольно длительное время (один—два дня), в течение которого обслуживающий персонал имеет возможность обнаружить и устранить неполадки в очистке газа. Скорость газа, протекающего через рабочую камеру, задается перепадом давления на маностате *1* и диаметром острой диафрагмы *5*. Если требуется значительно (в 1,5—2 раза) уменьшить запаздывание показаний прибора (например, при использовании газоанализатора в системах автоматического регулирования), достаточно увеличить скорость протекания газа через рабочую камеру на 5—10%, что легко достигается увеличением диаметра диафрагмы *2* или увеличением перепада давления на манометре. В старых конструкциях приемника этого можно достигнуть только резким увеличением (в 2—3 раза) скорости газа, протекающего через приемник.

Особые преимущества предлагаемого способа разделения газового потока проявляются в дифференциальных электрических газоанали-

заторах, применяемых для анализа газовых смесей, теплопроводность которых зависит от двух компонентов газовой смеси, причем изменяется лишь один из них, а наличие второго является источником погрешности прибора. В старой конструкции приемника дифференциального электрического газоанализатора всю отбираемую на анализ газовую смесь необходимо пропускать через сосуд с поглотительным раствором (рис. 3), для чего требуются относительно большие объемы поглотительного раствора и частая смена их.

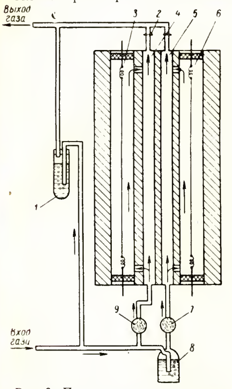


Рис. 3. Принципиальная схема приемника дифференциального газоанализатора старой конструкции

1 — маностат; 2 — диафрагма; 3 — рабочая камера; 4, 5 — центральные каналы; 6 — сравнительная камера; 7, 9 — фильтры; 8 — поглотительный сосуд

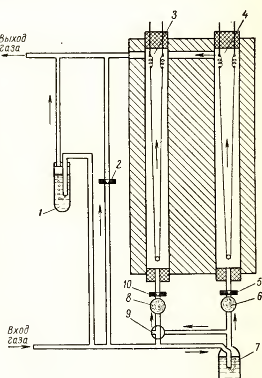


Рис. 4. Принципиальная схема приемника дифференциального газоанализатора новой конструкции

1 — маностат; 2 — обводная диафрагма; 3 — рабочая камера; 4 — сравнительная камера; 5, 10 — диафрагмы; 6, 8 — фильтры; 7 — поглотительный сосуд; 9 — трехходовой кран

В новой конструкции приемника через поглотительный раствор в сосуде *6* (рис. 4) пропускается только 5—10% отбираемого на анализ газа, и поэтому срок службы раствора увеличивается в десятки раз, что намного упрощает эксплуатацию прибора.

Одним из наглядных доказательств преимущества новой конструкции приемника электрического газоанализатора является тот факт, что дифференциальный электрический газоанализатор с приемником новой конструкции удалось с успехом применить для определения небольших (0—1%) концентраций сернистого ангидрида. При этом погрешность не превышала $\pm 0{,}05\%$ SO_2 (абсол.).

Газоанализатор такого типа может с успехом применяться для лабораторных научно-иследовательских работ при анализе относительно небольших объемов газа, поскольку для нормальной работы прибора требуется 5—10 *мл* контролируемого газа в минуту.

Е. Ф. КАРПОВ

Институт горного дела АН СССР

ШАХТНЫЙ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ НЕПРЕРЫВНО ДЕЙСТВУЮЩИЙ СИГНАЛИЗИРУЮЩИЙ ИНДИКАТОР МЕТАНА

При разработке угольных шахт, опасных по газу, необходимо осуществлять непрерывный автоматический контроль рудничной атмосферы на содержание метана. В отличие от стационарных газоанализаторов, используемых в промышленности, условия работы аналогичных приборов в шахте значительно осложнены своеобразной горной спецификой.

Постоянное перемещение фронта работ требует периодической переноски прибора, а в отдельных случаях — встройки его в работающие агрегаты. При этом осторожное обращение с прибором в шахте весьма затруднено, в связи с чем конструкция шахтного газоанализатора независимо от принципа действия, на котором он работает, должна быть простой и надежной.

Специфичность условий определяется также наличием в рудничной атмосфере пыли (практически до нескольких граммов на 1 *м*³ воздуха); повышенной (до 98%) относительной влажностью воздуха; возможностью содержания в воздухе, помимо метана, таких газов, как CO_2 (1—2%), H_2S, SO_2, CO, окислы азота (тысячные доли процента); наличием потоков воздуха разной скорости (от 0,5 до 8 *м/сек*), при небольших колебаниях температуры в одной выработке. Температура в шахте, в зависимости от глубины и географического положения бассейна, может колебаться в пределах от — 2 до + 30° С.

Шахтный автоматический газоанализатор должен обеспечить: непрерывный контроль содержания CH_4, местную сигнализацию при достижении угрожающей концентрации метана, отключение электроснабжения контролируемого участка при превышении допустимого предела CH_4 и подачу сигналов о работе прибора на диспетчерский пункт шахты.

Институтом горного дела АН СССР совместно с Государственным проектно-конструкторским институтом «Гипроуглеавтоматизация» и Макеевским научно-исследовательским институтом разработан для ука-

занных целей автоматический индикатор метана, основанный на термохимическом (каталитическом) принципе. Общий вид газоанализатора представлен на рис. 1.

Сгорание метана осуществляется на каталитическом элементе (рис. 2), представляющем собой трубку из активной окиси алюминия,

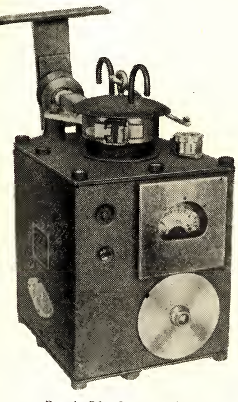


Рис. 1. Общий вид прибора

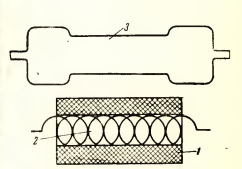


Рис. 2. Схема преобразовательной группы

1 — каталитический элемент; *2* — нагревательная спираль; *3* — термистор

покрытую смесью платины и палладия (1% Pt и 1% Pd от веса носителя). Для создания начальной температуры, обеспечивающей прохождение реакции с коэффициентом превращения $\alpha = 100\%$, внутри трубки помещена нагревательная спираль из нихромовой нити диаметром 0,3 *мм*. Ток, проходящий через спираль, равен 1,3 *а;* мощность, потребляемая нагревателем 2 *вт;* температура нити 550° С; температура на поверхности каталитического элемента 360° С.

Тепловой сигнал, пропорциональный концентрации метана, преобразуется в электрический с помощью полупроводникового термосопротивления типа КМТ-1. Передача тепла от трубки к термистору осуществляется главным образом конвективным путем и частично за счет излучения и теплопроводности газовой среды.

При измерении концентрации метана от 0 до 2% рабочая область полупроводникового термосопротивления лежит в интервале 140—150°С. При этом изменение сопротивления (ΔR) составляет ≈ 150 *ом*. Начальное значение сопротивления $R_{т}$ термистора составляет 750 *ом*.

В качестве измерительной схемы выбран неуравновешенный электрический мост. Термистор является измерительным (рабочим) плечом моста. Компенсационным (сравнительным) плечом служит точно такой же термистор, установленный над элементом, одинаковым по геометрии с каталитическим, но не имеющим активного покрытия (метан на нем не горит). Плечи отношения моста постоянны и выполнены из манганиновой проволоки.

Питание моста осуществляется постоянным током $I = 10$ *в*. Выбор питающего напряжения обусловлен вольт-амперными характеристиками термисторов в области рабочих температур. При падении напряжения в 5 *в* на каждом из термисторов рассеивается не более 40 *мвт*; максимальное значение рассеиваемой мощности, не вызывающей саморазогрева, составляет 120 *мвт*. Трехкратный запас по допустимой рассеиваемой мощности и интервал рабочих температур, не превышающий 180° С, обеспечивает стабильную работу термисторов.

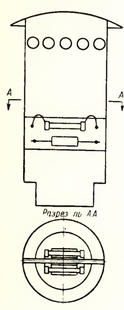


Рис. 3. Схема расположения преобразовательных групп в реакционной камере

Рабочая и сравнительная преобразовательные группы (сочетание трубки из Al_2O_3 с термистором) размещены в одной реакционной камере (рис. 3). Чтобы исключить взаимное влияние, преобразовательные группы отделены друг от друга асбоцементной перегородкой. Реакционная камера выполнена в виде стакана, в нижней части которого размещены преобразовательные группы. Сверху стакан закрыт крышкой. Анализируемый воздух за счет естественной диффузии и депрессии, обусловленной конвективным потоком от нагретых преобразовательных элементов, через радиальные отверстия в верхней части реакционной камеры поступает в зону реакции. Продукты реакции тепловым потоком удаляются через те же радиальные отверстия. На пути от радиальных отверстий к преобразовательным группам установлены взрывозащитные сетки.

Благодаря применению мостовой измерительной схемы и расположению преобразовательных групп в общей камере исключается необходимость в предварительной подготовке анализируемой газовой смеси по температуре, давлению, влажности и фильтрации сопутствующих газовых компонентов. Конструкция камеры с односторонним доступом рудничного воздуха позволяет также исключить влияние изменений скорости и направления вентиляционной струи и значительно снизить попадание пыли в реакционную камеру. Как показали шахтные испытания, мельчайшие частички пыли все-таки проникают в зону реакции, однако благодаря термофорезу * они не сказываются на работе преобразовательных элементов.

* Термофорез — явление отталкивания частиц аэрозоля нагретыми телами. Явление это вызвано так называемыми радиометрическими силами, действующими со стороны газообразной среды на находящиеся в ней неравномерно нагретые тела, в данном случае частицы пыли. Радиометрическая сила возникает благодаря тому, что от более нагретой стороны частицы газовые молекулы отлетают с большей скоростью, чем от менее нагретой стороны и сообщают частице импульс в направлении убывания температуры.

Электрическая схема газоанализатора на метан представлена на рис. 4. Все цепи прибора искробезопасны.

Питание схемы осуществляется от трансформатора, выполняющего функции стабилизатора напряжения (на схеме не показан). Напряжение питания 65 *в* (зажимы *1, 2*) подается на вход трансформатора *ТрII*; для обеспечения искробезопасности цепи питания первичная обмотка трансформатора *ТрII* шунтируется вариком C_1. Трансформатор *ТрII* имеет три вторичные обмотки для питания цепи накала, H_1 и H_2 — измерительной схемы и блока сигнализации и управления.

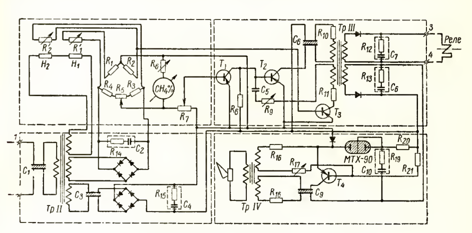


Рис. 4. Принципиальная электрическая схема прибора

При отсутствии метана сопротивления термисторов и последовательно соединенных с ними добавочных линейных сопротивлений $(R'_1 + R_1)$ и $(R'_2 + R_2)$ одинаковы и мост находится в равновесии. При появлении метана в анализируемой смеси сопротивление R'_1 уменьшается, равновесие моста нарушается и показания прибора в измерительной диагонали моста будут пропорциональны концентрации CH_4.

При достижении в контролируемой атмосфере заданного значения CH_4 на выходе моста появляется сигнал, достаточный для приведения в действие схемы бесконтактного реле, выполненного на кристаллическом триоде T_2, работающем в режиме генератора. Пока концентрация CH_4 не достигла критического значения, генератор непрерывно генерирует. При этом через одну из вторичных обмоток трансформатора подается сигнал к месту установки промежуточного реле типа РПН, которое во все время работы генератора находится под током.

Работа триода T_2 в режиме генератора обеспечивается за счет достаточного постоянного смещения, подаваемого на базу через триод T_1, и переменной составляющей через обмотку обратной связи.

Триод T_1 включен по схеме усилителя с заземленным эмиттером. Пока входной сигнал (пропорциональный концентрации CH_4) невелик, триод T_1 закрыт и на базу триода T_2 подается высокое отрицательное смещение. При величине входного сигнала, соответствующей критическому значению CH_4, триод T_1 отпирается и начинает пропускать ток в направлении от эмиттера к коллектору; в результате этого отрицательное смещение на базе триода T_2 падает и происходит срыв генерации, приводящий к обесточиванию обмотки промежуточного реле и срабатыванию соответствующих автоматических устройств.

В приборе предусмотрена периодическая световая и звуковая сигнализация исправности самого прибора и аварийная звуковая сигнализация при достижении угрожающей концентрации CH_4 или неисправности газоанализатора. Сигнальный генератор, основными элементами которого являются триод T_4 и трансформатор $Tp\ IV$, нормально, с помощью разрядника (тиратрон типа МТХ-90) и цепочки RC (R_{20}, C_{10}), через каждые 30 *сек* обеспечивает кратковременный звуковой и световой сигналы. Аварийная сигнализация (непрерывный звуковой сигнал) подается автоматически при снятии положительного смещения с базы триода T_4, что в свою очередь соответствует достижению угрожающей концентрации CH_4.

Функции контроля цепей нагревателей и измерительного моста осуществляет триод T_3, на базу которого с части сопротивления сравнительного плеча измерительного моста подается отрицательное смещение контроля. Триод T_3 включен в цепь обмотки обратной связи триода T_2; при нормальном значении смещения он открыт и на работу генератора существенного влияния не оказывает. При обрыве или коротком замыкании в цепях нагревателей, рабочем или сравнительном плечах моста смещение пропадает, триод T_3 запирается и генерация прекращается.

Постоянная прибора составляет $0{,}05\% \frac{CH_4}{\text{на 1 дел.}}$. Погрешность с учетом совокупности влияния всех факторов, обусловленных эксплуатацией в шахте, составляет $\pm 0{,}2\%$ CH_4; инерционность 2 *мин.* Вес прибора 10 *кг.*

Опытный образец газоанализатора прошел шахтные испытания, давшие в целом положительные результаты. Прибор может быть использован для непрерывного контроля не только в шахтах, но и в любых других отраслях промышленности, где необходимо производить анализ метана в воздухе производственных помещений. При соответствующей градуировке газоанализатор может быть применен также для непрерывного определения большинства горючих газов и паров.

Н. С. МАТРОСОВА

Опытно-конструкторское бюро автоматики (ОКБА)
Государственного комитета Совета Министров СССР
по химии

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ И ИХ СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЗАРУБЕЖНЫМИ

Понятие «термохимические газоанализаторы» объединяет группу приборов, основанных на измерении теплового эффекта химической реакции, характерной для определяемого компонента анализируемой газовой смеси.

К этому же типу приборов могут быть отнесены адсорбционные приборы, в которых количество адсорбированного вещества определяется с помощью тепловых измерений.

Наибольшее распространение получили термохимические газоанализаторы, в которых в качестве контролируемой реакции используется реакция горения (окисления) определяемого компонента смеси. Повышение температуры анализируемой газовой смеси в зоне реакции определяется величиной теплового эффекта реакции, что однозначно определяет концентрацию контролируемого компонента.

Термохимический метод позволяет путем подбора соответствующей температуры нагрева измерительного устройства избирательно определять отдельные компоненты в анализируемой смеси (например, раздельное определение H_2 и CH_4 газоанализатором ПГФ) и в некоторых случаях исключать влияние компонентов, снижающих активность катализатора при более низких температурах (например, таким путем исключено влияние CO на катализатор в приборе ТХГ-5 при определении O_2 в генераторном газе).

Впервые примененные в шахтных условиях в качестве индикаторов взрывоопасных концентраций метана, эти приборы в настоящее время широко используются в различных отраслях промышленности — химической, горно-рудной и др. Ряд модификаций находит применение в системе противопожарной службы, а также в качестве медицинской аппаратуры.

В литературе имеется крайне мало данных по расчету отдельных

элементов и почти отсутствуют систематизированные и сравнительные данные по конструкциям термохимических газоанализаторов.

В настоящей статье делается попытка систематизировать имеющиеся материалы отечественных заводов и каталожные данные зарубежных фирм, собранные за последние годы в СКБ аналитического приборостроения АН СССР и в ОКБА, а также сведения из различных литературных источников.

Известны два принципиально и конструктивно различных типа термохимических газоанализаторов:

а) приборы, в которых термочувствительный элемент является одновременно и катализатором и термочувствительным элементом,— так называемые приборы с нагреваемой нитью (проволокой);

б) приборы, в которых функции катализатора и термочувствительного элемента разделены; эти приборы часто называются газоанализаторами с насыпным катализатором.

Каждой группе приборов присущи свои особенности, достоинства и недостатки, определяющие область их применения.

Приборы с нагреваемой нитью, как правило, обладают большим быстродействием, что крайне важно при контроле пожаро- и взрывобезопасности, а также при контроле наличия в воздухе ядовитых газов и паров. Приборы этого типа широко распространены в виде переносных и стационарных анализаторов, индикаторов и сигнализаторов наличия горючих газов — водорода, метана, коксового газа, этилена, пропана, паров бензина, дивинила, этилового спирта, диэтилового эфира и других веществ в воздухе помещений и в различных устройствах. Этого же типа приборы используются для определения содержания в дымовых газах продуктов неполного сгорания ($CO + H_2$).

Конструктивно приборы с совмещенным катализатором и термочувствительным элементом просты, отличаются небольшими размерами приемника, несложностью регулировочных и настроечных устройств. Определение теплового эффекта осуществляется путем измерения температуры или разности температур двух нагреваемых проволок, из которых одна помещается в атмосфере образцового газа (чаще всего воздуха), а другая находится в зоне реакции горения.

Обе нагреваемые проволоки включены в мостовую схему. Отсчет производится по шкале показывающего прибора, включенного в измерительную диагональ моста. Шкала прибора градуирована в процентах измеряемого компонента.

Основными недостатками этих приборов являются неизбежность их индивидуальной градуировки для каждой газовой смеси, сравнительно высокая основная погрешность измерения, доходящая до $\pm 10\%$ от предела измерения, невысокая чувствительность и избирательность, а также сильная зависимость показаний от изменения внешних условий протекания реакции — постоянства температуры измерительной камеры, расхода газа и постоянства напряжения питания электрической схемы. Приборы весьма чувствительны к явлению «отравления» катализатора.

Термодинамические зависимости процессов, протекающих в приборах этого типа, очень сложны и теоретически мало разработаны.

В ОКБА на протяжении ряда лет в процессе разработки отдельных модификаций приборов этого типа (ПГФ, СГГ) проводились приближенные расчеты. Основной расчетный материал, созданный М. М. Файнбергом [2], в последующие годы был распространен на новые разработки. Приводим основные соотношения для расчета газоанализатора типа ПГФ. Принцип его устройства общеизвестен — в приборе использована

мостовая схема с двумя платиновыми спиралями, одна из которых является рабочей.

Повышение температуры рабочей платиновой спирали при горении на ней горючего газа выражается формулой, принятой при термохимических расчетах

$$\frac{\alpha}{100} \cdot a_1 \cdot Q_н \left(1 - \frac{\beta}{100}\right) = \Sigma\vartheta_п \Delta t,$$

где α — коэффициент, характеризующий полноту реакции, т. е. долю прореагировавшего анализируемого компонента в общем его количестве, протекшем через приемник;

a_1 — число молей реагирующего вещества;

$Q_н$ — удельная теплота горения, $\frac{кал}{моль}$;

β — коэффициент потерь тепла в окружающую среду;

$\Sigma\vartheta_п$ — удельное теплосодержание продуктов реакции и несущего газа;

Δt — повышение температуры нити.

Отсюда

$$\Delta t = \frac{\alpha}{100} a_1 \frac{Q_н}{\Sigma\vartheta_п} \left(1 - \frac{\beta}{100}\right).$$

При одних и тех же конструктивных параметрах камеры коэффициент β зависит только от теплопроводности газа и температуры нити. Газоанализатором ПГФ определяются небольшие примеси горючих газов или паров в воздухе. Поэтому без особой погрешности можно принять во всех случаях теплопроводность среды примерно одинаковой и мало отличающейся от теплопроводности воздуха.

Выражение $\Sigma\vartheta_п$ при небольших примесях различных горючих в воздухе также можно считать постоянным, так как в основном оно определяется теплосодержанием воздуха. Следовательно, предыдущее выражение примет вид

$$\Delta t = K \alpha a_1 Q_н,$$

где K — постоянная для данного типа газоанализатора, определяемая экспериментально.

Таким образом, при одинаковых конструктивных параметрах прибора повышение температуры платиновой нити при горении на ней различных горючих веществ является функцией удельной теплоты горения данного вещества, его концентрации и полноты реакции

$$\Delta t = f(Q, a_1, \alpha).$$

Влияние фактора α вызывает необходимость индивидуальной градуировки газоанализаторов типа ПГФ.

Термохимические газоанализаторы с насыпным катализатором обладают более высокой чувствительностью и в подавляющем большинстве используются для измерения малых концентраций определяемых компонентов.

Большая избирательная способность этого типа приборов вытекает из широких возможностей подбора типа катализатора, его количества, температурного режима и режима протекания каталитической реакции.

В процессе измерения анализируемая смесь пропускается через измерительную камеру, заполненную катализатором. Проходя сквозь слой катализатора, анализируемый компонент полностью сгорает. Тепловой эффект реакции воспринимается термочувствительным элементом, включенным в мостовую или компенсационную схему.

Одновременно приборы этого типа позволяют анализировать смеси с высоким содержанием определяемых компонентов или такие, в которых отсутствует дополнительный реагент, необходимый для протекания реакции. В этих случаях к анализируемой смеси добавляют строго дозируемые количества реакционного газа. В качестве катализаторов применяются: гопкалит, металлическая платина, нанесенная на поверхность пористого носителя, и другие материалы. В качестве термочувствительных элементов применяют термосопротивления, термопары и батареи термопар. В новейших модификациях используются высокочувствительные полупроводниковые термосопротивления — термисторы. Используемые отдельными изготовителями виды катализаторов и термочувствительных элементов указаны в таблице.

Чувствительность приборов с насыпным катализатором зависит в большой мере от правильного выбора условий теплопередачи из зоны реакции к термочувствительному элементу, от конструктивных форм решения задач теплоотвода и теплоизоляции.

Методика расчета приборов этого типа может быть показана на примере прибора ТХГ-6 (ОКБА), для которого, исходя из уравнения теплового баланса рабочей камеры, выведено уравнение приемника прибора и исследовано влияние различных внешних факторов на метрологические свойства приборов.

В общем виде уравнение прибора имеет вид

$$E = f(c,\ t,\ \Delta t,\ A,\ \gamma,\ \psi,\ V,\ N),$$

где E — термо-э.д.с., развиваемая термопарами;
c — концентрация анализируемого компонента;
t — температура рабочих спаев термопары до реакции;
Δt — приращение температуры за счет реакции;
A — коэффициент, учитывающий потери тепла за счет теплопроводности, зависящий от конструкции ячейки; при этом предполагается, что потерями за счет излучения и конвекции можно пренебречь;
γ — коэффициент, учитывающий потери тепла за счет теплоемкости газа;
ψ — коэффициент неполноты сгорания, величина которого зависит от соотношения скорости реакции и скорости газа, а также толщины слоя катализатора;
N — коэффициент, зависящий от материала термопар и их числа.

Приращение температуры за счет реакции Δt определяется из условий теплового баланса измерительной камеры.

После необходимых математических преобразований, основанных на ряде принятых допущений, а именно:

а) потери тепла пропорциональны средней температуре слоя катализатора (при этом учитываются только потери через теплопроводность);

б) газоанализатор измеряет малые концентрации, и теплоемкость будет определяться составом несущего газа;

в) реакция на катализаторе происходит в зоне внешней диффузии t;

г) скорость реакции пропорциональна количеству непрореагировавшего анализируемого компонента,

уравнение прибора в окончательном виде выразится следующим образом

$$E = \frac{NcQ\left(1 - e^{-V_к}\right)}{\gamma_0 + \frac{A}{V_г}};\ V_к = \frac{V_{факт}}{V_{расч}},$$

где Q — потери тепла через теплопроводность;
γ_0 — теплоемкость несущего газа;
$V_г$ — объемный расход газовой смеси;
$V_к$ — объем катализатора.

Полученное уравнение позволяет выбирать основные параметры при конструировании этого типа приборов.

Необходимый объем катализатора для газоанализаторов этого типа должен быть рассчитан по следующей формуле

$$V = \frac{RTG \ln \frac{P_н}{P_к}}{\beta a (P_н - P_к)},$$

где V — необходимый объем катализатора;
R — газовая постоянная;
T — абсолютная температура;
G — количество анализируемого компонента;
$P_н$ и $P_к$ — парциальное давление анализируемого компонента до и после слоя катализатора;
a — поверхность зерен катализатора в единице объема;
β — коэффициент, зависящий от свойств газа и турбулентности газового потока, определяемый по критерию Нуссельта.

За последнее время ОКБА провело работу по созданию газоанализатора на сумму горючих газов. При этом в соответствии с условиями эксплуатации приборов рассматривался не столько вопрос о том, какая имеется в воздухе концентрация данных горючих веществ, сколько тот факт, создается ли при этой концентрации опасность взрыва, вне зависимости от того, какой горючий газ или пар находится в воздухе, один ли это газ или сумма горючих.

Ни один из выпускаемых отечественных газоанализаторов на горючие газы (ПГФ, ГБ-3, МБ-2) в существующем исполнении не может служить универсальным индикатором наличия горючих веществ в воздухе, поскольку шкалы этих приборов градуированы по определенному горючему газу и эта градуировка только в единичных случаях может совпасть с градуировкой по другому горючему газу или пару.

В основу градуировки газоанализаторов на сумму горючих газов положено не количество вещества, сгорающего на нити, а температура пламени газопаровоздушных смесей на нижнем концентрационном пределе их воспламенения. В табл. 1 представлены нижние пределы взрываемости и температура пламени.

Таблица 1

Горючий газ	Нижний предел взрываемости, % по объему	Температура пламени, °С	Горючий газ	Нижний предел взрываемости, % по объему	Температура пламени, °С
Метан	5,0	1225	Пентан	1,4	1292
Этан	2,9	1218	Гексан	1,3	1361
Пропан	2,1	1233	Гептан	1,0	1322
Бутан	1,8	1340			

Тип прибора	Предприятие, фирма, страна	Характеристика		
		назначение	пределы измерения	основная погрешность
ТХ2103	СКБ аналитического приборостроения АН СССР	Переносный непрерывнодействующий газоанализатор и сигнализатор для контроля воздуха на окись углерода	0—0,15 *мг/л*	±10%
ТХ2301	То же	Переносный периодически действующий прибор для контроля воздуха на метан во взрывобезопасном исполнении	0—6%	±4% от предела измерения
—	ВНИИОТ	Стационарный непрерывнодействующий прибор для контроля воздуха на окись углерода	0—0,4 *мг/л*	±3% от предела измерения
—	То же	Переносный периодически действующий прибор для контроля воздуха на окись углерода	0—0,4 *мг/л*	±3% от предела измерения
ГБ-3	То же	Переносный периодически действующий прибор для контроля воздуха на пары бензина	0—150 и 0—30 *мг/л*	± 7% от предела измерения
МБ-2	ВНИИ ТБ	Переносный периодически действующий прибор для контроля воздуха производственных помещений на метан и пары бензина. Взрывобезопасное исполнение	Метан: 0,2—5 *мг/л*. Пары бензина: 1—30 *мг/л*	±10% от предела измерения
Индикатор метана	ПКИ „Гипроуглеавтоматика", завод „Красный металлист"	Непрерывно действующий прибор для контроля шахтной атмосферы на метан	0—5 и 0—1,2%	±0,2% метана

Таблица 2

прибора		Чувствительный элемент	Вспомогательные устройства	Электрический режим работы	Габаритные размеры, вес	Показывающий прибор
чувствительность	быстродействие					
—	Время установления показаний 5 *мин*	Катализатор: гопкалит (диаметр зерна 1—2 *мм*) и мраморная крошка. Навеска гопкалита 4 *г*, мраморной крошки 5 *г*	Фильтр: алигнин и стеклянная вата	Питание 127/220 *в*	Приемник 370×377×187 *мм*. Вес 18 *кг*	Контактный милливольтметр
—	Постоянная времени 30—40 *сек*	Катализатор — термочувствительный элемент: платиновая нить, нагретая до температуры 700° С	То же	Питание от батарей сухих элементов	235×180×155 *мм*. Вес 4,1 *кг*	Гальванометр ТЦТ9
—	—	Катализатор: гопкалит и мраморная крошка. Термочувствительный элемент: термобатарея из 100 термопар	—	—	400×310×170 *мм*	Контактный гальванометр
—	—	То же	—	—	185×230×230 *мм*. Вес 4,2 *кг*	Стрелочный гальванометр
—	—	Катализатор — термочувствительный элемент: платиновая нить, температура нагрева 500° С	—	Питание от батареи сухих элементов	205×156×162 *мм*. Вес 5,3 *кг*	—
—	—	Катализатор — термочувствительный элемент: платиновая нить $R=0{,}6\pm0{,}02$ *ом*	Фильтр на пары бензина	То же	195×95×78 *мм*. Вес 3 *кг*	Гальванометр
—	—	Катализатор: платинопалладиевый, нанесенный на активную окись алюминия. Подогрев до 360° С. Термочувствительный элемент — термистор	—	Питание 127 *в*	360×272 *мм*	Микроамперметр М592, предел измерения 0—500 *мка*

Тип прибора	Предприятие, фирма, страна	Характеристика		
		назначение	пределы измерения	основная погрешность
ДМ-5	МакНИИ	Стационарный непрерывно действующий сигнализатор для контроля шахтной атмосферы на метан	0,2—30 и 0,2—1,5%	—
ТХГ-5	ОКБ автоматики ГК СМ СССР по химии	Стационарный непрерывно действующий прибор для контроля содержания водорода в кислороде (ТХГ-5А), кислорода в водороде (ТХГ-5Б) и кислорода в генераторном газе (ТХГ-5В)	0—2% (ТХГ-5А), 0—1% (ТХГ-5Б), 0—1 и 0—0,5% (ТХГ-5В)	±5% от предела измерения
ТХГ-6	То же	Стационарный непрерывно действующий прибор для контроля содержания кислорода в водороде (ТХГ-6А), кислорода в инертных газах (ТХГ-6Б), водорода в инертных газах (ТХГ-6В)	0—0,01% 0—0,2%	±10% от предела измерения
СГГ-В2Б СГГ-В4А	»	Стационарный автоматический сигнализатор наличия в воздухе горючих газов (1-й и 2-й категории взрывчатых смесей — СГГ—В2Б и 1, 2 и 3-й категории всех групп и 4-й категории группы А—СГГ-В4А)	20% взрывоопасной концентрации: метан—1,2%, пары этилового спирта—0,6%, коксовый газ—1,2%, дивинил—0,3%, пары диэтилового эфира—0,4%, этилен—0,6%, пропан—0,5%, водород—0,8%, ацетилен—0,5%	±0,2% ±0,2% ±0,2% ±0,1% ±0,1% ±0,1% ±0,1% ±0,2% ±0,1%

Продолжение табл. 2

прибора		Чувствительный элемент	Вспомогательные устройства	Электрический режим работы	Габаритные размеры, вес	Показывающий прибор
чувствительность	быстродействие					
100 *мв* на 1% CH_4	—	Катализатор: активированная платиновая спираль ∅ 0,3 *мм*. Термочувствительный элемент: два платиновых термометра сопротивления (∅ 0,07 *мм*), включенных дифференциально	—	Питание 127 *в*	360×272× ×180 *мм*. Вес 8,27 *кг*	—
2,5% от предела измерения	Постоянная времени 2 *мин*	Катализатор: платина, нанесенная на окись алюминия; вес 3 *г*. Термочувствительный элемент: два платиновых термосопротивления, намотанных бифилярно на стеклянных стержнях, $R=50\pm1{,}5$ *ом*	Фильтр ГОУ-1 (силикагель и вата). Мембранный регулятор расхода газа 60±1,5 *л/ч*. Давление газа на входе 400—1600 *мм* вод. ст.	Питание ~220/127*в*	176×196× ×350 *мм*	ЭМД
100 *мв*/1%	Постоянная времени 200 *сек*	Катализатор: платина, нанесенная на окись алюминия; вес 0,8 *г*. Термочувствительный элемент — батарея хромель-копелевых термопар — 39 шт., включенных дифференциально	Фильтр, контрольный ротаметр, игольчатый вентиль, электролизер (для градуировки и проверки нуля)	Питание вспомогательных устройств ~220 *в*	650×350× ×85 *мм*	ЭПП-17
—	Постоянная времени 10 *сек*	Двухкамерный прибор с непроточной сравнительной камерой. Катализатор — термочувствительный элемент: активированная платиновая нить, намотанная свободной спиралью	Расход газа 13—15 *л/ч*	~220/127*в*	138×128× ×302 *мм*. Вес 3,4 *кг*	ЭПВ-01

Тнп прибора	Предпрнятие, фнрма, страиа	Характеристика		
		назиачение	пределы измерения	основная погрешность
ПГФ-11-54	ОКБ автоматнки ГК СМ СССР по химии	Переносный периодически действующий прибор для контроля содержания горючих газов и паров в воздухе	Метан— 0,3—1,2 и 1,2—4,5%. Водород— 0,1—0,6 и 0,6—3,8%. Пары бензина Б-70— 2,5—12,5; 12,5—40 и 40—80 *мг/л*	±0,15 и ±0,5% ±0,1 и ±0,5% ±2; ±10 и ±15 *мг/л*
ПГФ2-ВЗГ	То же	Переносный периодически действующий прибор для контроля воздуха иа содержаине горючих газов	Метан— 1,2—4,5 и 0.3—1,2%. Коксовый газ— 0,6—3,0 и 0,1—0,6%. Дивиил— 0,25—1,65 и 0,06—0,25% Этилен— 0,25—2,0 и 0,05—0,25%. Пропаи— 0,4—2,0 и 0,1—0,4%. Пары этилового спирта— 2,0—3,0; 0,7—2,0 и 0,2—0,7%. Пары диэтилового эфира— 0,4—0,2 н 0,08—0,4%. Пары бензииа— 40—80, 12,5—40,0 и 2,5—12,5 *мг/л*	±0,5 и ±0,15% ±0,5 и ±0,1% ±0,15 и ±0,05% ±0,25 и ±0,05% ±0,3 и ±0,1% ±0,8; ±0,5 и ±0,15% ±0,2 и ±0,05% ±15; ±10 и ±2 *мг/л*
ПГФ-ВЗГТ	То же	То же. Искробезопасное н тропнческое исполиение	То же	То же
„Уииверсаль"	„Дрегер" (ФРГ)	Стационарный прибор для контроля содержаиия в воздухе всех углеводородов (кроме CH_4)	—	—

прибора		Чувствительный элемент	Вспомогательные устройства	Электрический режнм работы	Габаритные размеры, вес	Показывающий прибор
чувствительность	быстродействие					
Половина от нижнего предела измерения	Время установлеиня показаний 30—40 *сек*	Катализатор — термочувствительный элемент: активированная платиновая нить, намотанная свободной спиралью, $R = 0{,}65 \pm 0{,}02$ *ом*	Фильтр; объем пробы 4 $см^3$	Питание: две батареи КБС-Х—0,55	200×102× ×110 *мм*. Вес 2,5 *кг*	ТЦТ-9
То же	То же	Катализатор — термочувствительный элемент: активированная платиновая нить, намотанная свободной спиралью	Фильтр; объем пробы 4 $см^3$	Питание от батареи сухих элементов	230×115× ×137 *мм*. Вес 5,6 *кг*	ТЦТ-9
То же	То же	То же	То же	То же	200×90× ×135 *мм*	То же
—	—	Катализатор: гопкалит. Термочувствительный элемент: батарея термопар. Измерительная камера термостатирована	—	—	—	—

Тип прибора	Предприятие, фирма, страна	Характеристика: назначение	пределы измерения	основная погрешность
Tx	„Дрегер“ (ФРГ)	Стационарный показывающий прибор для контроля содержания в воздухе окиси углерода	0—0,5 и 0—1,0%	±0,2% от предела измерения
Ts	То же	То же	0—0,001%	—
—	Сименс—„Гальске“ (ФРГ)	Промышленный прибор для контроля состава дымовых газов	$CO+H_2$: 0—4%; CO: 0—4% и H_2: 0—20%	±1% от предела измерения
—	„ИГ-Фарбен Индустри“ (ФРГ)	Универсальный промышленный прибор для контроля содержания кислорода в водороде и азоте и окиси углерода	Кислород в водороде и азоте 0—1% и окись углерода 0—1%	То же
Термофлюкс	„Гартман и Браун“ (ФРГ)	Стационарный адсорбционный прибор для контроля содержания кислорода, углекислого газа, сернистого газа, сероводорода и паров воды.	Кислород—0—0,1%. Углекислый газ—0—10%. Сероводород—0—0,003%	—
IG-1 IG-2 CO-1 CO-2	„Кеттерманн“ (ФРГ)	Стационарные (IG-1 и CO-1) и переносные IG-2 и CO-2) адсорбционные сигнализаторы — индикаторы легких (светильный и генераторный) и тяжелых (пары бензина и бензола) газов. Взрывобезопасное влагонепроницаемое исполнение	Легкие газы 0—2%. Тяжелые газы 0—0,03%	—

Продолжение табл. 2

прибора		Чувствительный элемент	Вспомогательные устройства	Электрический режим работы	Габаритные размеры, вес	Показывающий прибор
чувствительность	быстродействие					
50°C/1% CO	—	Катализатор: гопкалит зернистый. Термочувствительный элемент: термометр сопротивления. Рабочая температура 100°.	—	—	—	—
—	—	Катализатор тот же. Термочувствительный элемент: батарея термопар	—	—	—	—
0,2 *ма*/1% CO 0,4 *ма*/1% H_2	—	Катализатор — термочувствительный элемент: платино-иридиевая проволока	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
1°C/1% шк.	—	Адсорбент: жидкий. Термочувствительный элемент: термопара	—	—	—	Компенсатор
—	—	Адсорбент-катализатор: спецсостав в перфорированном чехле. Термочувствительный элемент: термосопротивление	—	—	—	—

Тип прибора	Предприятие, фирма, страна	Характеристика		
		назначение	пределы измерения	основная погрешность
Термофлюкс	Институт ацетиленовой химии (Чехословакия)	Стационарный адсорбционный прибор для определения содержания различных газов	Кислород — 0—20 и 0—4%. Хлор — 0—15 и 0—2%. Сернистый газ — 0—15 и 0—5%. Углекислый газ — 0—20% и аммиак — 0—10 и 0—1,5%	±5% от предела измерения для кислорода и хлора и ±10% от предела измерения для сернистого и углекислого газов и аммиака
—	„Бергер газ детектор" (ФРГ)	Сигнализатор концентраций водорода, светильного газа и выхлопного газа	—	—
—	Институт угля (Чехословакия)	Стационарный и переносный прибор для контроля воздуха на содержание окиси углерода	0—0,1 и 0—1%	±5% от предела измерения
SL-2	„Сталекс" Швеция	Стационарный прибор для исследования физиологических процессов (CO в гемоглобине крови)	—	—
—	„Хонивелл" (США)	Стационарный прибор для контроля воздуха на содержание окиси углерода	0—0,05 и 0—0,2%	±0,2% от предела измерения
—	„Ш. Эграид" (Франция)	Переносный прибор для контроля содержания метана	0—2 и 0—5%	—

прибора		Чувствнтельный элемент	Вспомогательные устройства	Электрический режим работы	Габаритиые размеры, вес	Показывающий прибор
чувствительность	быстродействие					
—	—	Термочувствительиый элемент: батарея термопар «железокоистаитаи», включеииых дифференциально	—	—	—	Мнлливольтметр иа 5 *мв*
Водород—0,1%. Светильный газ —0,2%. Выхлопной газ—0,2%	Постоянная времени по светильному газу 10—30 *сек*	Катализатор — термочувствнтельиый элемент: термосопротивлеиие.	—	Питаиие: через стабилизатор ~220 *в*. Потребляемая мощиость 8 *ва*	Датчик 94×145×58 *мм*. Щит 440×1500×250 *мм*	—
—	Постоянная времени до 5 *мин*	Катализатор: серебряная соль марганцевой кислоты	—	—	—	Компеисатор
—	Газовая проба выводится в измерительную камеру за 5—20 *сек*	Катализатор: гопкалит. Термочувствнтельный элемент: термисторный мост	Фильтр КОН. Имеется регулятор расхода н весьма чувствительиый контр. ротаметр	—	—	Гальванометр Мультифлекс. шкала 2,5 *мв*
—	—	Катализатор: гопкалнт. Термочувствительный элемеит: батарея термопар. Чувствнтельный элемент термостатирован	—	—	—	Электроиный компеисатор фирмы „Браун“
0,01%	Постоянная времени 15 *сек*	Катализатор — термочувствительный элемент: платиио-родиевая спираль	—	Питаиие от батарен сухих элементов	—	Показывающнй гальванометр

Тип прнбора	Предприятие фирма, страиа	Характернстика		
		назиаченне	пределы измереиия	основная погрешность
Модель II	„Майн Сейфети Эпплайеис Компаии“ (США)	Переиосный перноднчески действующий ииднкатор иаличия горючнх газов в воздухе	—	—
Модель III	То же	Стационарные н переносиые измерителн и сигнализаторы наличия в воздухе токсических концентраций окиси углерода	0—0,15%	—
Деоксо-индикатор	„Бекер Платииум“ (США)	Стацноиарные и переиосные приборы для контроля содержаиия в газах кислорода и водорода	0—1%	±2% от предела измереиия
—	То же	Стацнонарный прнбор для определения следов кислорода и водорода и малых концентраций окиси углерода	0—0,001%	—
EV-58	„Компаии Оксильер де мин“ (Фраиция)	Переиосный индикатор горючих газов и паров в воздухе	До 50% нижнего предела взрываемости	До 25%

прибора		Чувствительный элемент	Вспомогательные устройства	Электрический режим работы	Габаритные размеры, вес	Показывающий прибор
чувствительность	быстродействие					
—	Постоянная времени 1—2 *мин*	Катализатор — термочувствительный элемент: платиновая спираль	Просос пробы осуществляется резиновой грушей. Имеется калибровочное устройство для разбавления пробы воздухом	Питание от батареи сухих элементов (6 шт.)	—	Показывающий гальванометр
0,001%	—	Катализатор: гопкалит. Термочувствительный элемент: батарея термопар или термосопротивление	—	Питание: стационарные приборы ~110 *в*; переносные—батарея сухих элементов	456×357××243 *мм*. Вес 45 *кг* 314×197××254 *мм*. Вес 8 *кг*	Компенсатор Гальванометр
0,001%	—	Катализатор: палладий, нанесенный на окись алюминия. Термочувствительный элемент: батарея термопар	—	—	—	Компенсатор
—	—	Катализатор: палладий на носителе (для кислорода и водорода) и гопкалит (для окиси углерода). Термочувствительный элемент: батарея термопар и термосопротивления	—	—	—	Компенсатор
1—2% нижнего предела взрываемости	Постоянная времени 1—2 *мин*	Катализатор — термочувствительный элемент; платино-родиевая спираль	—	Питание: батарея. Ток питания измерительного моста 0,55 *а*	223×83××52 *мм*. Вес 2 *кг*	Показывающий гальванометр

Из данных табл. 1 видно, что температура пламени при горении различных веществ на нижнем пределе их воспламенения — величина практически одинаковая для различных горючих.

Одинаковость температур горения газопаровоздушных смесей на нижнем пределе воспламенения объясняется тем, что нижний предел — это минимальная концентрация горючего, при которой еще возможно самопроизвольное распространение пламени. Согласно законам теплового взрыва, на нижнем пределе имеет место равновесие между приходом тепла за счет экзотермичности реакции и потерями тепла из зоны реакции.

Как уже говорилось, в смесях с небольшим содержанием горючих тепловые потери, практически определяемые отводом тепла через воздух, будут для всех веществ одинаковы. Так как по условиям теплового взрыва приход тепла на нижнем пределе должен быть равен его отводу (потерям), то теплотворная способность элемента объема смеси, находящейся на нижнем пределе взрыва, должна быть одинакова для всех горючих газов и паров. Таким образом, и тепловой эффект, а значит и повышение температуры нити на нижнем пределе концентраций одинаковы для всех горючих.

Следовательно, если шкала прибора градуирована не в объемных или весовых единицах горючего, а в единицах нижнего предела взрываемости, то такой прибор будет давать идентичные показания по всем горючим газам и парам.

Данные по различным термохимическим приборам, выпускаемым в СССР и за границей, приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, термохимические газоанализаторы предназначаются в основном для контроля воздуха на содержание углеводородов или водорода.

Выпускаются как стационарные, так и переносные приборы, непрерывного и периодического действия.

По типу выходных устройств (показывающих приборов) приборы делятся на анализаторы показывающие и регистрирующие и сигнализаторы предельных концентраций.

В качестве термочувствительных элементов применяются термосопротивления и термопары; в последние годы некоторые изготовители переходят к применению термисторов, позволяющих повысить чувствительность приборов до 10^{-4} долей процента.

Отдельные модификации приборов отличаются использованием различных по формам и размерам термочувствительных элементов, измерительных и сравнительных камер, отсутствием или наличием потока образцового газа в сравнительной камере, а также использованием различных вспомогательных блоков-очистителей, регуляторов расхода, элементов питания электрической схемы приборов и их регулировки.

Сравнительный анализ метрологических характеристик отечественных и иностранных приборов крайне затруднителен, поскольку публикуемые данные иностранных фирм носят зачастую рекламный характер.

Большинство изготовителей, в том числе и отечественные предприятия, приводят только данные по погрешностям измерения и не дают никаких сведений, характеризующих чувствительность, временные характеристики, а также конструктивные элементы, что свидетельствует о недостаточной метрологической изученности приборов.

С другой стороны, зарубежные фирмы в ряде случаев показывают только основную погрешность, т. е. погрешность измерения при условии жесткой стабилизации всех внешних условий, влияющих на работу

приборов — давления, расхода, температуры контролируемого газа, параметров электрической части. Понятно, что основная погрешность значительно ниже истинной погрешности измерения, содержащей в себе ряд дополнительных погрешностей, возникающих в реальных условиях под действием колебаний условий измерения. Неоднократно проведенные в ОКБА испытания иностранных образцов приборов (например, «Деокс» фирмы «Кембридж») подтверждают сказанное.

Можно не без основания считать, что приборы отечественного производства и зарубежных фирм обладают более или менее одинаковыми метрологическими характеристиками.

При разработке конструкции приборов зарубежные фирмы используют блочный метод базовых конструкций, в результате чего, как правило, создаются законченные самостоятельные блоки элементов, комбинация которых позволяет осуществить большое число модификаций, предназначенных для контроля составов самых различных газовых смесей. Такие конструкции выпускаются, например, фирмами «Бергер» (ФРГ), «Хонивелл» (США) и др.

Конструкция блоков обеспечивает их использование для смесей агрессивных и неагрессивных, очищенных и загрязненных, с различным составом и концентрацией компонентов, т. е. с различными пределами измерения. Стандартизация блоков предусматривает их взаимозаменяемость и в ряде случаев позволяет избежать индивидуальной градуировки.

Отсутствие в СССР единых технических условий, не говоря о ГОСТе, на газоаналитические приборы, в том числе и термохимические, приводит к тому, что многие разработки ведутся применительно к частным специальным техническим требованиям, что в большой мере загружает разрабатывающие организации и тормозит передачу приборов в серийное производство.

Иностранные фирмы, как правило, поставляют приборы вместе со всей вспомогательной арматурой, что значительно упрощает их установку и эксплуатацию.

Рассмотрение материалов, опубликованных в отечественной и зарубежной литературе, а также каталогов зарубежных фирм дает основание считать, что выпускаемые отечественной промышленностью термохимические приборы общепромышленного типа по своему техническому уровню не уступают аналогичным зарубежным приборам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гмелин, Грюсс, Зауер, Кренерт. Физико-химический анализ в промышленности.— ОНТИ. Харьков — Киев. 1936.

2. М. М. Файнберг. Автоматические газоанализаторы. — Металлургиздат. 1946.

3. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько. «Химическая промышленность». 1956. № 2. С. 69.

4. Инструкции отечественных организаций (см. табл. 1). Каталоги иностранных фирм (см. табл. 1). Патенты фирм.

Я. М. ИТКИН

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ И МОДЕЛИ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ СКБ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ АН СССР

Среди различных методов анализа газов важное место занимает термохимический метод, основанный на измерении полезного теплового эффекта химических реакций, протекающих в присутствии катализатора. Наиболее широкое применение термохимический метод нашел для измерения горючих газов, паров и малых концентраций некоторых физиологически вредных веществ (промышленных ядов).

Термохимические газоанализаторы могут быть разбиты на две основные группы. К первой группе относятся газоанализаторы, в которых реакция, сопровождающаяся выделением тепла, протекает на катализаторе (обычно на платиновой нити), причем катализатор одновременно используется и как чувствительный элемент измерительной схемы. Ко второй группе относятся газоанализаторы, в которых реакция протекает на насыпном катализаторе, а полезный тепловой эффект, сопровождающий реакцию, измеряется специальными термочувствительными элементами.

Ниже рассматриваются данные о некоторых источниках погрешностей термохимических газоанализаторов второй группы и возможных путях устранения этих погрешностей, полученные при разработке в СКБ аналитического приборостроения автоматических термохимических газоанализаторов непрерывного действия, предназначенных для контроля содержания в воздухе окиси углерода.

В этих газоанализаторах в качестве катализатора применен гопкалит — вещество, состоящее из активной двуокиси марганца и окиси меди. Каталитическая активность гопкалита определяется в основном каталитической активностью двуокиси марганца и зависит, во-первых, от температуры и, во-вторых, от содержания в анализируемом воздухе водяных паров.

На рис. 1 приведены кривые, характеризующие зависимость каталитической активности гопкалита от температуры и влажности воздуха.

Кривые показывают, что увеличение температуры уменьшает влияние водяных паров на эффективность гопкалита. При температуре, равной 100° С и выше, каталитическая активность гопкалита достигает максимальной величины. Поэтому при разработке газоанализаторов необходимо для улучшения работы прибора создавать условия, при которых достигается максимальная эффективность работы катализатора. Для этого наиболее целесообразно прибегать к термостатированию катали-

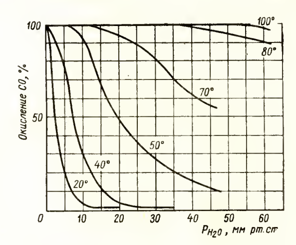


Рис. 1. Влияние температуры и влажности анализируемого воздуха на активность гопкалита

затора и предварительному подогреву анализируемого воздуха до температуры 100° С. Применение термостатирования позволяет устранить одновременно влияния изменений температуры и влажности анализируемого воздуха на каталитическую активность гопкалита, а следовательно, и на показания газоанализатора.

В качестве чувствительных элементов приемника термохимического газоанализатора целесообразно использовать термосопротивления, включенные в мостовую схему. В этом случае чувствительность газоанализатора может быть значительно увеличена (по сравнению, например, с термопарным приемником) путем соответствующего подбора величины сопротивления постоянному току чувствительных элементов, а также путем увеличения напряжения питания моста. Величина сопротивления чувствительного элемента лимитируется входными параметрами используемого показывающего прибора. При выборе напряжения питания моста следует иметь в виду, что увеличение напряжения вызывает увеличение температуры термосопротивления, а это приводит к увеличению чувствительности термосопротивления к изменению расхода анализируемого воздуха через газоанализатор.

Температура, а следовательно, и сопротивление чувствительного элемента при установившемся тепловом режиме зависят не только от тока, протекающего через термосопротивление, но и от многочисленных факторов, определяющих теплообмен термосопротивления и окружающей среды. При проектировании газоанализаторов следует стремиться к тому, чтобы при тепловом равновесии все факторы, влияющие на теплообмен между чувствительным элементом и окружающей средой (за исключением измеряемой величины), возможно меньше влияли на результаты измерения. Исходя из этого, наиболее широкое применение

при разработке газоанализаторов получил метод измерения с использованием дифференциальных приемников с двумя чувствительными элементами, включенными в соседние плечи измерительного моста.

В этом случае влияние различных факторов на температуру чувствительного элемента не уменьшается, но оно будет одинаковым для обоих чувствительных элементов. Поэтому влияние этих же факторов на величину выходного напряжения моста практически резко уменьшится. В идеальном случае, когда условия измерения для каждого из чувствительных элементов одинаковы и величины их сопротивлений также, одинаковы, указанное влияние будет практически отсутствовать.

Одна из возможных схем прибора, основанного на этом методе, приведена на рис. 2.

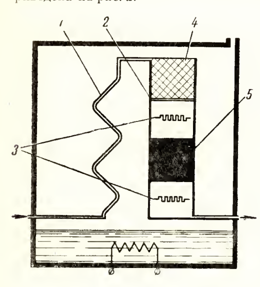


Рис. 2. Газовая схема термохимического газоанализатора (вариант I)

1 — змеевик; 2 — камера; 3 — чувствительные элементы; 4 — засыпка из неактивного материала; 5— катализатор (гопкалит)

В термостатированном объеме расположен змеевик, предназначенный для подогрева анализируемого воздуха, и камера. В камере размещены два чувствительных элемента. Над чувствительным элементом, являющимся первым по ходу анализируемого воздуха, помещается засыпка из неактивного материала *, а над вторым чувствительным элементом — катализатор (гопкалит). Оба чувствительных элемента включены в мостовую схему.

Анализируемый воздух, проходя через змеевик, нагревается до температуры 100° С. При отсутствии в анализируемом воздухе окиси углерода температура обоих чувствительных элементов будет одинакова, одинаковыми будут и их сопротивления, и, следовательно, в диагонали измерительного моста напряжение будет равно нулю. Если же в анализируемом воздухе содержится окись углерода, то на катализаторе произойдет окисление окиси углерода до двуокиси. При этом вследствие выделения тепла, температура анализируемого воздуха, прошедшего через слой катализатора, несколько возрастает. Это изменение температуры анализируемого воздуха пропорционально содержанию в нем окиси углерода.

Изменение температуры анализируемого воздуха вызовет изменение сопротивления чувствительного элемента, расположенного под слоем

* В качестве неактивного материала используется мраморная крошка, размер и форма зерен которой должны быть такими же, как у зерен гопкалита.

катализатора, что в свою очередь нарушит равновесие моста. Измеряя величину напряжения, появляющегося в диагонали моста, определяют концентрацию окиси углерода в анализируемом воздухе.

Газоанализатор, работающий по данной схеме, обеспечивал получение стабильных показаний лишь при условии измерения сравнительно высоких концентраций окиси углерода (диапазон измерения газоанализатора составлял 0—1 *мг/л*).

По действующим санитарным нормам содержание окиси углерода в воздухе промышленных помещений не должно превышать 0,03 *мг/л*, что составляет примерно 0,003% (объемн.). Поэтому для измерения токсических концентраций окиси углерода газоанализатор должен быть рассчитан на диапазон измерения от 0 до 0,1 *мг/л*. Следует иметь в виду, что при окислении 0,01% окиси углерода изменение температуры воздуха за счет теплового эффекта реакции теоретически должно составлять около 1° С; в действительности повышение температуры будет значительно меньше как вследствие тепловых потерь, так и вследствие того, что не вся окись углерода, содержащаяся в анализируемом воздухе, успеет прореагировать за время прохождения его через камеру с катализатором. Практически полезный тепловой эффект достигает 40—50% от этой величины.

Поэтому при разработке прибора, обеспечивающего определение окиси углерода в диапазоне токсических концентраций, была повышена чувствительность измерительной схемы путем увеличения сопротивления термосопротивления и повышения напряжения питания моста. В этом случае вследствие того, что неактивная засыпка по своим тепловым, аэродинамическим и другим физическим свойствам отличается от гопкалита, условия теплообмена камер с расположенными в них чувствительными элементами оказываются не идентичными. Это приводит к некоторой неустойчивости нулевого показания газоанализатора при всякого рода изменениях условий анализа.

Стабильность нулевого показания, как это было установлено в СКБ аналитического приборостроения АН СССР, значительно повышается, если над обоими чувствительными элементами поместить одинаковые засыпки, т. е. только мраморную крошку или только гопкалит. Однако при этом пропадает возможность проведения анализа, так как при наличии в анализируемом воздухе окиси углерода изменение температуры чувствительных элементов в случае неактивной засыпки будет отсутствовать, а в случае засыпки гопкалита — будет одинаково для обоих чувствительных элементов. Таким образом, в обоих случаях мост не выйдет из равновесия.

Учитывая возможность улучшения стабильности нулевого показания прибора за счет применения одинаковых засыпок, СКБ аналитического приборостроения разработало новую газовую схему газоанализатора, изображенную на рис. 3. Отличительными особенностями данной схемы являются: во-первых, наличие двух камер — рабочей и сравнительной — с одинаковыми, в данном случае активными, засыпками (гопкалитом); во-вторых, наличием дополнительного патрона с гопкалитом, предназначенного для окисления окиси углерода, оставшейся в анализируемом воздухе после прохождения его через рабочую камеру. При прохождении через дополнительный патрон анализируемого воздуха, содержащего окись углерода, произойдет повышение температуры за счет теплоты реакции окисления окиси углерода. Это приведет к уменьшению неравновесия моста вследствие повышения температуры чувствительного элемента сравнительной камеры или, иначе, уменьшения чувствительности газоанализатора. Для устранения такой возможности

в схему введен второй змеевик, в котором происходит выравнивание температуры анализируемого воздуха на входе в сравнительную камеру до значения ее на входе в рабочую камеру. В остальном приведенная схема аналогична схеме, рассмотренной выше.

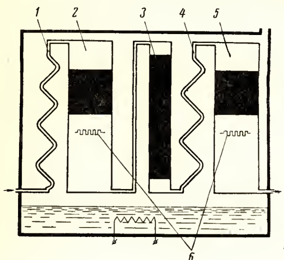


Рис. 3. Газовая схема термохимического газоанализатора (вариант II):

1 — змеевик; 2 — рабочая камера; 3 — дополнительный патрон; 4 — змеевик; 5 — сравнительная камера; 6 — чувствительные элементы

Поскольку устройство рабочей и сравнительной камер совершенно одинаково (как по конструкции, так и по засыпкам катализатора), в данной схеме удалось осуществить максимальную идентичность условий теплопередачи в обеих камерах, а тем самым добиться необходимой стабильности работы прибора.

Для стабильности работы газоанализатора нужно иметь не только идентичные камеры, но, что не менее важно, и идентичные чувствительные элементы, т. е. термосопротивления. Последние должны иметь одинаковые геометрические размеры, одинаковые сопротивления, а также одинаковые аэродинамические характеристики, под которыми подразумевается одинаковое изменение сопротивления, вызываемое изменениями аэродинамических условий в процессе измерения.

Увеличение напряжения питания моста, вызванное необходимостью повышения чувствительности измерительной схемы газоанализатора, усложняет изготовление чувствительных элементов. Кроме того, при этом наблюдается появление дополнительных погрешностей, вызываемых нагревом чувствительных элементов, что приводит к появлению термоанемометрического эффекта (зависимость показаний от скорости газовой смеси), в результате которого происходит смещение нулевого показания.

Уменьшение величины дополнительной погрешности может быть достигнуто либо подбором идентичных чувствительных элементов, либо искусственным уравниванием их характеристик за счет изменения температурного коэффициента одного из них путем его шунтирования.

Изменение напряжения питания моста и расхода анализируемого воздуха оказывает влияние не только на нулевое показание, но и на чувствительность газоанализатора. Устранение влияния колебаний напряжения осуществляется применением нулевого метода измерения; уменьшение влияния изменения расхода — выбором такой скорости просасывания газа через газоанализатор, при которой влияние расхода практически отсутствует.

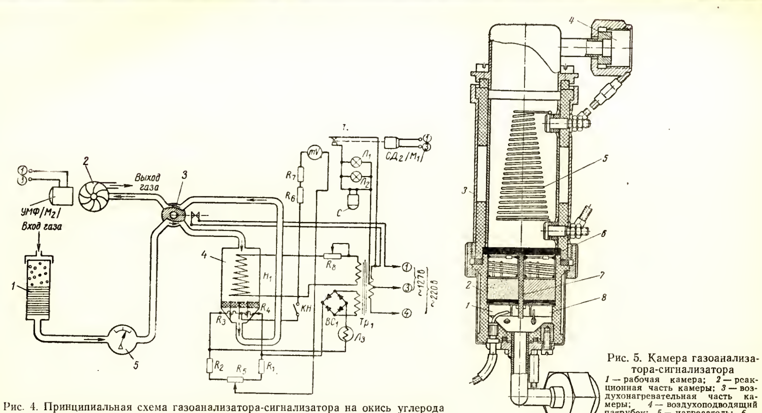


Рис. 4. Принципиальная схема газоанализатора-сигнализатора на окись углерода
1 — фильтр; *2* — побудитель расхода; *3* — кран-выключатель; *4* — мерная камера; *5* — индикатор расхода

Рис. 5. Камера газоанализатора-сигнализатора
1 — рабочая камера; *2* — реакционная часть камеры; *3* — воздухонагревательная часть камеры; *4* — воздухоподводящий патрубок; *5* — нагреватель; *6* — диафрагма; *7* — перегородка; *8* — сравнительная камера

Учитывая вышеизложенное, СКБ аналитического приборостроения разработало две модификации термохимического газоанализатора, обеспечивающие возможность непрерывного автоматического контроля содержания в воздухе окиси углерода: переносный газоанализатор — сигнализатор на пределы измерения от 0 до 0,15% по объему (от 0 до ~1,8 *мг/л*) и стационарный газоанализатор на пределы измерения от 0 до 0,1 *мг/л*.

Схема устройства газоанализатора — сигнализатора изображена на рис. 4. Анализируемый воздух под действием разрежения, создаваемого побудителем расхода, поступает в фильтр для очистки от загрязнений и примесей. Далее очищенный воздух проходит через индикатор расхода и кран-выключатель в мерную камеру газоанализатора. Камера газоанализатора, показанная на рис. 5, состоит из двух частей: верхней — воздухонагревательной, выполненной из металла с вкладышами из фторопласта, и нижней — реакционной — из текстолита. Каждая из обеих частей камеры имеет металлический кожух, причем под кожухом реакционной части для теплоизоляции предусмотрена воздушная прослойка, герметизированная от внешней среды. Обе части камеры соединены в одно целое при помощи стяжной гайки. В верхней части камеры, вдоль ее оси, установлена нагревательная спираль конической формы из нихромовой проволоки, присоединенная к соответствующим контактам. Сверху к воздухонагревательной части камеры присоединен воздухоподводящий патрубок, тангенциальное направление которого способствует лучшему перемешиванию и прогреву воздуха, а также созданию равномерного потока. Между верхней и нижней частями мерной камеры помещена диафрагма, набранная из медных сеток и предназначенная для устранения влияния на реакционную часть теплоизлучения от спирали. Реакционная часть камеры разделена вертикальной перегородкой на два полуцилиндрических отделения, в одном из которых помещена навеска гопкалита (рабочая камера), а в другом — навеска неактивной засыпки (сравнительная камера). Наличие засыпок в обоих отделениях реакционной части камеры обеспечивает разделение анализируемого воздуха на два равных потока без применения каких-либо специальных устройств и тепловую идентичность обоих потоков воздуха.

В обоих отделениях (под гопкалитом и засыпкой) на некотором расстоянии помещены термосопротивления, являющиеся чувствительными элементами. Гопкалит и неактивная засыпка в обоих отделениях закрыты сетчатыми крышками.

В воздухонагревательной части камеры воздух подогревается электронагревателем до температуры порядка 100° С и через сетчатую диафрагму поступает в реакционную часть, где разветвляется на два равных потока. Один поток проходит через слой гопкалита, где и происходит реакция окисления окиси углерода в двуокись. Тепло, выделяющееся при окислении окиси углерода, идет в основном на нагревание анализируемого воздуха, катализатора и стенок камер. Нагретый воздух при своем дальнейшем движении проходит через один из чувствительных элементов и нагревает его, изменяя тем самым его сопротивление.

Другой поток проходит через слой неактивной засыпки и второй чувствительный элемент, расположенный под слоем неактивной засыпки. Температура второго чувствительного элемента остается без изменения, если не считать возможных колебаний температуры анализируемого воздуха при его нагревании на спирали. Однако, поскольку эти изменения проявляются одинаково и одновременно для обоих чувстви-

тельных элементов, они практически не оказывают влияния на результат измерения.

На выходе из реакционной части камеры оба потока соединяются и, пройдя через трубопровод и кран-выключатель, побудителем расхода отводятся в атмосферу.

Питание электрической схемы осуществляется от сети переменного тока напряжением 220 или 12 *в*.

Основной частью электрической схемы (рис. 4) является измерительный мост, питаемый от трансформатора $Тр_1$ через селеновый выпрямитель $ВС_1$ и бареттор $Л_3$. Рабочими плечами моста являются сопротивления R_3, R_4; сопротивления R_1, R_2 выполнены из манганиновой проволоки. Для приведения мостовой схемы в равновесие служит нулевой реостат R_5. Протекающий по рабочим плечам ток практически не создает ощутимого дополнительного нагрева, и поэтому температуры плеч и нагретого воздуха совпадают. Для компенсации влияния температуры служит силитовое сопротивление R_6 (имеющее отрицательный температурный коэффициент сопротивления), последовательно с которым включено подгоночное сопротивление R_7 для показывающего прибора.

Электронагреватель $Н_1$, установленный в нагревательной части камеры, получает питание от трансформатора $Тр_1$ через регулируемое сопротивление R_8. Питание электродвигателя *УМФ* $(М_2)$ побудителя расхода, синхронного двигателя *СД-2* $(М_1)$ показывающего прибора, сигнального устройства (зуммера) C и сигнальных электроламп $Л_1$, $Л_2$ производится от первичной обмотки трансформатора, используемой в качестве делителя напряжения. Включение электрической схемы газоанализатора производится краном-выключателем, а показывающего прибора — кнопкой $КН$ после прогрева прибора в течение 15—20 *мин*.

В качестве показывающего прибора применен контактный милливольтметр mV, изготовленный на базе милливольтметра ГТГ-1 с сигнальным контактным устройством T_1, кинематически связанным с синхронным двигателем *СД-2* $(М_1)$. Включение сигнального устройства осуществляется при помощи «падающей дужки», приводимой в движение синхронным двигателем *СД-2*.

Основные технические данные газоанализатора-сигнализатора:

1. Пределы измерения:

0—0,15% окиси углерода по объему;

цена деления шкалы 0,01% окиси углерода по объему.

2. Основная погрешность измерения содержания окиси углерода в воздушной среде (в процентах по объему) при относительной влажности 60—70% не превышает:

$\pm$7,0% от верхнего предела шкалы — в диапазоне шкалы от 0 до 0,1% (или 0,01% окиси углерода);

$\pm$10% от значения измеряемой концентрации окиси углерода — в остальной части шкалы.

3. Время начала реагирования не превышает 20 *сек*. Время запаздывания показаний не превышает 5 *мин*.

4. Питание — от сети переменного тока напряжением 127 *в* или 220 *в* (частоты 50 *гц*) или от источника постоянного тока напряжением 24 *в* через преобразователь в напряжение 127 *в* переменного тока.

5. Мощность, потребляемая приемником газоанализатора, не превышает 120 *вт*.

6. Вес газоанализатора 18 *кг*.

Вторая, стационарная модификация термохимического газоанализатора была разработана СКБ аналитического приборостроения для

обеспечения автоматического непрерывного контроля токсических концентраций окиси углерода в воздухе. В газоанализаторе учтены результаты проведенных исследований. В стационарном газоанализаторе термостатирование реакционных камер осуществляется в парах кипящей воды с соответствующим подогревом анализируемого воздуха, так как система подогрева воздуха, применяемая в газоанализаторе-сигнализаторе, не обеспечивала требуемой точности измерения в сочетании с необходимой чувствительностью.

Газовая и электрическая схема газоанализатора приведены на рис. 6. Анализируемый воздух под действием разрежения, создаваемого побудителем расхода, через фильтр, индикатор расхода (ротаметр) и регулирующий вентиль поступает в блок реакционных камер. В блоке анализируемая газовая смесь при положении крана *4*, изображенном на рисунке, проходит через змеевик *7*, где нагревается до 100° С, и затем поступает в рабочую камеру, в которой, в специальном патроне, находится гопкалит. При прохождении анализируемого воздуха через слой гопкалита происходит реакция окисления окиси углерода до двуокиси. После катализатора анализируемый воздух проходит через чув-

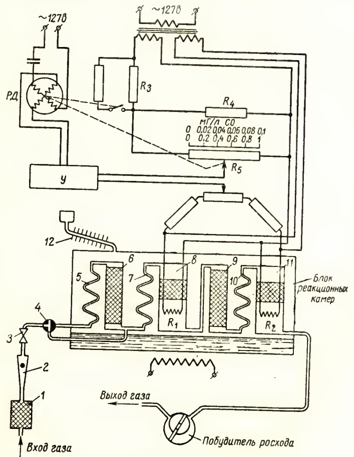


Рис. 6. Газовая и электрическая схема стационарного газоанализатора на окись углерода

1 — фильтр; *2* — индикатор расхода; *3* — регулирующий веитиль; *4* — трехходовой краи; *5* — змеевик; *6* — дополиительиый патрои; *7* — змеевик; *8* — рабочая камера; *9* — патрои с гопкалитом; *10* — змеевик; *11* — сравнительиая камера; *12* — воздушиый холодильник

ствительный элемент R_1, расположенный под ним, вызывая изменение его сопротивления, пропорциональное изменению температуры.

Далее анализируемый воздух поступает в патрон, наполненный гопкалитом. В патроне происходит окисление остаточной окиси углерода, сопровождающееся дополнительным нагревом газовой смеси. После дополнительного патрона анализируемый воздух попадает в змеевик *10* (в котором температура газовой смеси на входе в сравнительную камеру выравнивается до значения температуры на входе в рабочую камеру) и поступает в сравнительную камеру.

Устройство рабочей и сравнительной камер совершенно одинаково, одинаковы и засыпки этих камер. При такой схеме прибора удается осуществить максимальную идентичность условий теплопередачи в рабочей и сравнительной камерах и тем самым добиться необходимой стабильности работы прибора.

В связи с тем что прибор все же требует периодической поверки нуля, в схему прибора включены еще один змеевик *5* и дополнительный

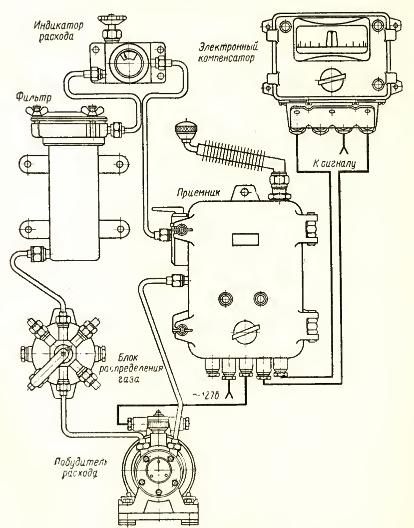


Рис. 7. Общий вид комплекта стационарного газоанализатора на окись углерода

патрон *6*. Их наличие обеспечивает возможность поверки нуля прибора по воздуху, содержащему окись углерода. Для этого необходимо установить ручку трехходового крана в положение «контроль»; при этом анализируемая газовая смесь проходит через змеевик и дополнительный патрон и далее по схеме. В дополнительном патроне, заполненном гопкалитом, происходит полное окисление окиси углерода, вследствие чего в этом случае через рабочую и сравнительную камеры пройдет воздух, освобожденный от окиси углерода.

Снаружи, сверху приемника, расположен ребристый воздушный холодильник. Пары кипящей воды поступают в холодильник и в виде образующегося конденсата возвращаются обратно в корпус блока реакционных камер. Благодаря наличию воздушного холодильника, испарение воды происходит весьма медленно, и пополнение водой водяного термостата нужно производить 1—2 раза в месяц.

Измерительная схема стационарного термохимического газоанализатора представляет собой мостовую схему переменного тока с автоматическим компенсатором напряжения, реохорд которого питается от делителя напряжения.

Стационарный газоанализатор (в отличие от газоанализатора-сигнализатора) выполнен в виде отдельных блоков (рис. 7).

Блок реакционных камер и все узлы электрической схемы, за исключением электронного показывающего прибора, размещены в одном корпусе. Прибор имеет блок распределения газа, обеспечивающий возможность проведения забора анализируемого воздуха из четырех точек, с возвратом анализируемого воздуха в ту же самую точку, из которой происходил отбор воздуха на анализ.

Стационарный газоанализатор характеризуется следующими основными техническими данными:

Пределы измерения — 0—0,1 *мг/л.*

Основная погрешность $\pm 5\%$.

Дополнительная погрешность $\pm 5\%$.

Время запуска — 25—30 *мин.*

Время начала реагирования — 30—45 *сек.*

Время запаздывания — 4—5 *мин.*

Питание — от сети переменного тока напряжением 127 *в.*

В результате проведенных исследований созданы газоанализаторы, обладающие надлежащими чувствительностью и точностью измерения.

Д. М. ШЕЙНИН, Б. Б. ЕРШОВ

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

М. К. ЯРМАК

Опытно-конструкторское бюро автоматики (ОКБА) Государственного комитета Совета Министров СССР по химии

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ТЕРМОМАГНИТНЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Проблема анализа кислорода приобрела в настоящее время весьма большое значение для многих отраслей науки и промышленности, широко использующих кислород и поэтому нуждающихся в средствах автоматического контроля и регулирования концентрации этого газа. Первостепенное значение для решения этой проблемы получили термомагнитные газоанализаторы.

Хотя аномальные магнитные свойства кислорода и явление термомагнитной конвекции, используемые в описываемых ниже газоанализаторах на кислород, были известны Фарадею еще в середине прошлого столетия, первые термомагнитные газоанализаторы промышленного типа были созданы всего лишь около 20 лет назад.

В неоднородном постоянном магнитном поле в точке с напряженностью поля H и градиентом напряженности поля по координате $x \cdot \frac{dH}{dx}$ на объем газа dV действует сила, равная

$$f = kH\frac{dH}{dx}\,dV, \tag{1}$$

где k — коэффициент, характеризующий магнитные свойства данного вещества, называемый магнитной восприимчивостью единицы объема, или объемной восприимчивостью.

Помимо объемной магнитной восприимчивости k, различают еще удельную магнитную восприимчивость χ (отнесенную к 1 *г* вещества) и молярную магнитную восприимчивость $\varkappa$ (отнесенную к 1 молю вещества). Эти коэффициенты связаны соотношениями

$$\chi = \frac{k}{\rho}, \quad \varkappa = \chi M,$$

где ρ и M — плотность и молекулярный вес, соответственно.

Все известные газы разделяются на парамагнитные и диамагнитные. Парамагнитные газы, будучи помещены в неоднородное магнитное поле, втягиваются в область более сильного поля; диамагнитные газы, напротив, выталкиваются из области более сильного магнитного поля.

Молярная магнитная восприимчивость парамагнитных газов определяется согласно закону Кюри соотношением

$$\varkappa = \frac{C}{T},$$

где C — постоянная Кюри, T — абсолютная температура.

Из этого соотношения следует, что молярная магнитная восприимчивость парамагнитных газов обратно пропорциональна температуре газов.

В отличие от этого молярная магнитная восприимчивость, а также и удельная магнитная восприимчивость диамагнитных газов от температуры не зависят. Молярная и удельная магнитная восприимчивость любых газов, поскольку они относятся к определенным массам газа, очевидно, не зависит от давления последнего.

Пользуясь уравнением Менделеева-Клапейрона для 1 моля газа $PV = RT$, можно выразить объемную магнитную восприимчивость для парамагнитных газов $k_{\text{П}}$ и для диамагнитных газов $k_{\text{Д}}$ следующим образом

$$k_{\text{П}} = \frac{C}{R} \cdot \frac{P}{T^2}; \quad k_{\text{Д}} = \frac{\varkappa}{R} \cdot \frac{P}{T}, \tag{2}$$

где R — газовая постоянная, P — давление.

Зависимость объемной магнитной восприимчивости от отношения $\frac{P}{T}$ объясняется зависимостью плотности газа ρ от этого отношения.

Объемная магнитная восприимчивость k смеси газов, состоящей из m парамагнитных и n диамагнитных компонентов, определяется соотношением

$$k_{\text{См}} = \frac{1}{R}\left[\sum_m \frac{C_m P_m}{T^2} + \sum_n \frac{\varkappa_n P_n}{T}\right], \tag{3}$$

где P_m, P_n — парциальные давления, соответственно, парамагнитных и диамагнитных компонентов;

C_m, $\varkappa_n$ — постоянная Кюри и молярная магнитная восприимчивость соответствующих компонентов смеси.

Таким образом, сила f [уравнение (1)] может быть выражена как

$$f = \frac{1}{R}\left[\sum_m \frac{C_m P_m}{T^2} + \sum_n \frac{\varkappa_n P_n}{T}\right] H \frac{dH}{dx} dV. \tag{4}$$

В таблице приведены значения удельной магнитной восприимчивости χ ряда газов, причем для диамагнитных газов они обозначены знаком (—), а для парамагнитных — знаком (+).

Из таблицы видно, что к числу парамагнитных газов относятся кислород и редко встречающиеся окислы азота. Большинство распространенных газов (азот, двуокись углерода, водород и др.) являются диамагнитными. При этом магнитная восприимчивость диамагнитных газов на два порядка ниже магнитной восприимчивости кислорода. Это приводит к тому, что в подавляющем большинстве изменение концентрации кислорода изменяет магнитную восприимчивость смеси независимо от соотношения других компонентов. Зависимость магнитной восприим-

Удельная магнитная восприимчивость газов χ

Наименование газа	Химическая формула	Температура, °C	$\chi \cdot 10^{-6}$ CGSM	Наименование газа	Химическая формула	Температура, °C	$\chi \cdot 10^{-6}$ CGSM
Азот	N_2	20	−0,342	Двуокись азота	NO_2	135	+3,66
Аммиак	NH_3	16	−1,1	Окись азота	NO	22	+48,66
Аргон	Ar	20	−0,45	Кислород	O_2	20	+106,2
Водород	H_2	20	−1,97	Метан	CH_4	—	−2,5
Гелий	He	20	−0,47	Неон	Ne	20	−0,33
Двуокись углерода	CO_2	20	−0,423				

чивости газовой смеси от концентрации кислорода широко используется для аналитических целей.

Для создания газоанализаторов на кислород наиболее широкое применение нашел так называемый термомагнитный метод, основанный на использовании явления термомагнитной конвекции. Под этим явлением подразумевают конвекцию газовой смеси, содержащей кислород и окружающей нагретое тело, расположенное в неоднородном постоянном магнитном поле. В соответствии с уравнением (1) на объем газовой смеси dV_1, находящейся в неоднородном магнитном поле вблизи нагревательного элемента, имеющего температуру T_1 действует сила f_1; на соседний объем газовой смеси dV_2 с температурой T_2 действует сила f_2. Из уравнения (4) следует, что если $T_1 > T_2$, то $f_1 < f_2$.

Под действием силы F, являющейся разностью сил f_1 и f_2, обусловленной различием температур, холодная газовая смесь стремится вытеснить смесь нагретую, находящуюся в более сильном магнитном поле. Эта сила F может быть выражена, следовательно, таким образом

$$F = \frac{1}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\left[\sum_m C_m P_m \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right) + \sum_n \chi_n P_n\right] H \frac{dH}{dx} dV. \qquad (5)$$

Вытесняя нагретый газ и приближаясь, следовательно, к нагревательному элементу, холодный газ сам нагревается и вытесняется, в свою очередь, притекающим менее нагретым газом. Таким образом, нагревательный элемент, находящийся в неоднородном постоянном магнитном поле, обусловливает появление конвекционных потоков газа («магнитного ветра» Фарадея). Изменение концентрации кислорода в смеси приводит к изменению термомагнитной конвекции, которая влияет на отвод тепла от нагревательного элемента, а следовательно, и на его температуру, по значению которой можно судить о концентрации кислорода в смеси.

Практически критерием концентрации кислорода является электрическое сопротивление нагревательного элемента, зависящее от его температуры. С этой целью нагревательный элемент изготовляется из материала с большим температурным коэффициентом электрического сопротивления, как правило, из чистой платины. Таким образом, нагревательный элемент становится одновременно чувствительным элементом. Значение его электрического сопротивления обычно измеряется мостовым методом.

В Советском Союзе первый промышленный термомагнитный газоанализатор был разработан в 1949 г. в Центральной лаборатории автоматики (ЦЛА) треста «Энергочермет» — модель МГК-158. Консультировал разработку М. М. Файнберг.

В 1950 г. под руководством М. М. Файнберга в Опытно-конструкторском бюро автоматики (ОКБА) Государственного комитета Совета Министров СССР по химии был разработан термомагнитный газоанализатор типа МГК-1, отличающийся от МГК-158 только конструктивно.

Газоанализаторы МГК-158 и МГК-1 имели так называемую кольцевую камеру, аналогичную камере, предложенной немецкими учеными Лерером и Эббингхаузом и примененной в первом промышленном термомагнитном приборе.

В 1953 г. в Опытно-конструкторском бюро автоматики Государственного комитета Совета Министров СССР по химии был разработан термомагнитный газоанализатор типа МГК-2 также с кольцевой камерой, но из коррозионностойкого материала. Газоанализатор этого типа, выпускаемый и в настоящее время серийно, предназначен для контроля кислорода в хвостовых газах производств азотной, серной и уксусной кислот, а также для контроля кислорода в обогащенном дутье и в производстве азота и аргона.

Схема газоанализатора МГК-2 показана на рис. 1. Камера приемника выполнена в виде полого металлического кольца, по диаметру которого установлена тонкостенная стеклянная трубка. На трубке намотана платиновая спираль, нагреваемая электрическим током. Спираль состоит из двух секций, одна из которых помещается между полюсами магнита.

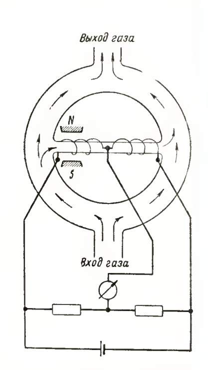


Рис. 1. Схема термомагнитного газоанализатора типа МГК-2

Анализируемый газ поступает в кольцевую камеру снизу, свободно проходит в обе стороны кольца и выходит сверху. При наличии в газовой смеси кислорода часть потока направляется через трубку слева направо (на рисунке), так как слева от магнита находится более холодный газ. При этом происходит охлаждение одной (левой) секции платиновой обмотки и вытеснение нагретого газа, который отдает часть тепла второй секции. Секции платиновой обмотки являются смежными рабочими плечами измерительного моста. Двумя другими плечами служат постоянные сопротивления. Изменение сопротивления рабочих плеч моста обусловливает напряжение U в измерительной диагонали, пропорциональное содержанию кислорода в анализируемой газовой смеси.

При некоторых предположениях, упрощающих расчет, можно показать, что

$$U = aPd\frac{C_p}{\eta} \cdot \frac{R_0}{IR} \cdot \frac{r^4}{l} H^2 (T_1 - T_2)^2 \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}\right)^2,$$

где U — напряжение в измерительной диагонали моста;
P — парциальное давление кислорода;
d, C_p, η — плотность, теплоемкость, вязкость газовой смеси соответственно;
R_0 — сопротивление обмотки при 0° С;
R — сопротивление обмотки в нагретом состоянии;
I — ток нагрева обмотки;
T_1, T_2 — абсолютные температуры, соответственно, газа и нагретой трубки;
H — напряженность поля;
r, l — радиус и длина трубки;
a — постоянный коэффициент, зависящий в основном от выбора единиц измерения.

Приведенное уравнение отражает зависимость U от разных факторов в случае кольцевой камеры. Вместе с тем, это уравнение указывает основные факторы, влияющие на термомагнитную конвекцию.

В конструкции термомагнитного газоанализатора, разработанного ОКБА, учтены основные факторы, влияющие на показания прибора, и предусмотрена стабилизация ряда параметров. Для устранения влияния колебаний температуры окружающей среды на температуру анализируемого газа и, следовательно, на его магнитную восприимчивость, а также на сопротивление элементов электрической схемы, приемник прибора термостатирован. Температура в термостате поддерживается с точностью $\pm$ 0,5° С. Для устранения влияния нестабильности напряжения сети, приводящей к изменению тока и температуры нагревательной обмотки, используется источник стабилизированного напряжения, колебания на выходе которого не превышают $\pm$ 0,5%. Для уменьшения погрешности от нестабильности расхода и давления анализируемого газа в прибор встроен регулирующий ротаметр. Для устранения влияния различия электрических сопротивлений секций платиновой нагревательной обмотки ($\leqslant$0,03%) в камере предусмотрен термокомпенсатор, обеспечивающий регулирование тепловой симметрии. Термокомпенсатор представляет собой медный эксцентрик с регулировочным винтом, позволяющим перемещать эксцентрик относительно платиновой обмотки и изменять таким образом условия ее теплоотдачи.

Газоанализаторы МГК-2 выпускаются на пределы измерения 0—5; 0—10; 0—21; 20—35% O_2; в этих диапазонах погрешность от колебаний атмосферного давления не превышает $\pm$1,5% от верхнего предела измерения при изменении давления на 5 *мм* рт. ст., что вполне допустимо *.

Термомагнитные приборы с кольцевой камерой конструктивно наиболее просты. Однако тепловая инерция системы с внешним (по отношению к газу) расположением нагревателя, приводящая к большому времени запуска прибора (время первоначального разогрева от 1,5 до 4 *ч*), зависимость показаний от наклона и относительно низкая чув-

* Как будет указано ниже, в приборе МГК-4 (также разработанном ОКБА), предназначенном для анализа больших концентраций кислорода при использовании безнулевой шкалы погрешность от колебаний атмосферного давления становится недопустимо большой и для ее устранения предусматривается стабилизация абсолютного давления.

ствительность (не более 8 *мв* на 1% объемн. O_2) привели к тому, что для решения ряда задач автоматического контроля и регулирования в последние годы, наряду с кольцевой, появились иные конструкции термомагнитных камер. В последних применяются малоинерционные нагревательные, они же чувствительные элементы, непосредственно омываемые анализируемым газом, обеспечивающие повышение основных метрологических и эксплуатационных параметров газоанализатора.

К числу термомагнитных газоанализаторов с некольцевой камерой относятся приборы, разработанные СКБ аналитического приборостроения АН СССР, прибор, разработанный Институтом автоматики и телемеханики АН СССР совместно с ЦПКБ треста «Севзапмонтажавтоматика»*, прибор типа МГК-348, разработанный в ЦЛА треста «Главпроектмонтажавтоматика», и прибор, разработанный во Всесоюзном теплотехническом институте им. Дзержинского **.

Термомагнитный газоанализатор МГК-348, заменивший газоанализатор МГК-158 с кольцевой камерой, предназначен в основном для автоматического контроля концентрации кислорода в отходящих газах мартеновских печей.

Разрез приемной камеры газоанализатора МГК-348 в горизонтальной плоскости схематически показан на рис. 2.

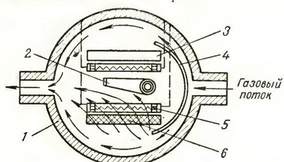


Рис. 2. Схема приемной камеры термомагнитного газоанализатора типа МГК-348

1 — корпус; *2* — тепловой корректор; *3* — ложный полюс; *4* — экран; *5* — чувствительные элементы; *6* — магнитный полюс

Приемная камера состоит из латунного корпуса *1* с двумя штуцерами для входа и выхода газа и латунной крышки (на рис. 2 не показана). В дно корпуса и в крышку впаяны стальные полюсные наконечники *6* магнитов. В корпусе приемной камеры симметрично расположены два одинаковых чувствительных элемента *5* из платиновой проволоки, намотанной на слюдяную пластинку. Один элемент размещается вблизи магнитных полюсов, второй — вблизи так называемых «ложных» полюсов *3*, аналогичных по форме магнитным полюсам и выполненных для уравнивания условий теплоотдачи в виде выступов в крышке и дне корпуса. Для регулировки тепловой симметрии в приемной камере предусмотрен поворотный эксцентрик *2*. Уменьшение влияния расхода газа на показания газоанализатора достигается установкой в приемной камере экрана *4*, предохраняющего чувствительные элементы от прямого обдува.

Газоанализатор МГК-348 отличается от прибора МГК-158 с кольцевой камерой более высокой чувствительностью и меньшей величиной постоянной времени. Однако влияние на показания газоанализа-

* См. статью Л. С. Дворкина в настоящем сборнике.

** См. статью И. Б. Каплунова в настоящем сборнике.

тора таких факторов, как температура, ток питания, давление газа, наклон, существенно не уменьшилось.

Кольцевая камера, как уже было сказано, не может быть применена для решения большого числа задач, поставленных современной техникой. Поэтому СКБ аналитического приборостроения при разработке термомагнитных приборов пошло по пути создания измерительных ячеек, которые позволили бы регулировать происходящие в них тепловые и газодинамические процессы и, таким образом, исключать мешающие явления и усиливать нужные. Одновременно с этим создавались новые электрические, магнитные и газовые схемы, разрабатывались новые чувствительные элементы, способствующие повышению метрологических и эксплуатационных данных газоанализаторов и упрощающие их конструкцию.

Различный характер требований, предъявляемых современной промышленностью к кислородным газоанализаторам, не позволяет создать универсальную модель термомагнитного прибора, отвечающую одновременно всем требованиям различных отраслей промышленности.

СКБ аналитического приборостроения разработало комплекс термомагнитных газоанализаторов, который, в зависимости от характера газодинамических явлений в измерительных ячейках, может быть разбит на три группы.

К первой группе относятся приборы с измерительной ячейкой, в которой поток термомагнитной конвекции совпадает по направлению со свободной тепловой конвекцией. Совпадение направлений конвективных потоков обеспечивает высокую чувствительность приборов. Измерительная ячейка приборов этой группы схематически показана на рис. 3. Ячейка представляет собой горизонтальный цилиндрический канал, в нижней части которого, вдоль образующей цилиндра,

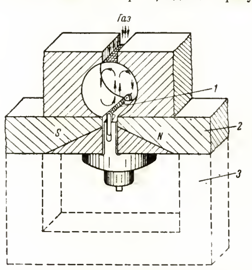


Рис. 3. Схематическое изображение измерительной ячейки термомагнитного газоанализатора первой группы

1 — чувствительный элемент; *2* — магнитные полюсы; *3* — магнитный шунт для поверки нуля прибора

расположен чувствительный элемент *1*, помещенный между несимметрично срезанными полюсами *N* и *S* постоянного магнита *2*, создающими неоднородное магнитное поле.

В верхней части канала имеется окно, через которое анализируемая газовая смесь поступает в ячейку путем диффузии, что обеспечивает практическую независимость показаний газоанализатора от расхода газа. Направления конвективных потоков показаны на рисунке стрелками.

Чувствительный элемент, разработанный в СКБ аналитического приборостроения для термомагнитных газоанализаторов, представляет собой спираль из платиновой проволоки диаметром 20 *мк,* вплавленную в стеклянный капилляр с двумя токоподводами. Наружный диаметр элемента около 0,5 *мм*. Такой чувствительный элемент имеет стабильные вольтамперные характеристики, малую инерционность и обеспечивает устойчивую работу в условиях тряски и вибрации.

Примером термомагнитного газоанализатора первой группы с цилиндрической измерительной ячейкой может служить газоанализатор СКБ аналитического приборостроения типа МН5106. Приемник газоанализатора состоит из измерительной и сравнительной камер. Через измерительную камеру пропускается анализируемая газовая смесь, через сравнительную — воздух. Измерительная камера состоит из двух одинаковых ячеек, в одной из которых — компенсационной,— магнитное поле отсутствует. Сравнительная камера по конструкции идентична измерительной камере.

Для термомагнитных приборов разработаны автоматические компенсационные схемы, аналогичные схеме автоматического компаратора напряжений, предложенной впервые СКБ аналитического приборостроения для газоанализаторов теплопроводности. Эти схемы работают, как правило, на переменном токе промышленной частоты, обеспечивают в условиях промышленной эксплуатации стабильность показаний, высокую точность измерения, и удобны в работе.

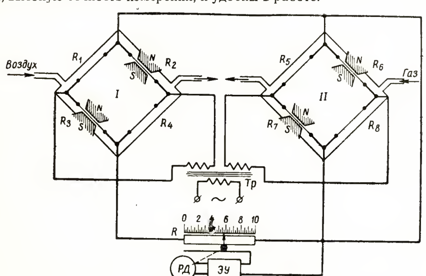


Рис. 4. Принципиальная электрическая схема термомагнитного газоанализатора типа МН5106

Принципиальная электрическая схема термомагнитного газоанализатора типа МН5106 показана на рис. 4.

Схема включает два измерительных моста: сравнительный мост *I* и рабочий мост *II*. Двумя смежными плечами R_5 и R_6 рабочего моста являются чувствительные элементы, омываемые анализируемым газом,

находящимся в измерительной камере приемника. Два другие плеча моста представляют собой постоянные сопротивления R_7, R_8. Оба чувствительных элемента рабочего моста находятся в одинаковых тепловых условиях, но чувствительный элемент R_6 установлен в ячейке, помещенной в неоднородное магнитное поле, а чувствительный элемент R_5 находится в ячейке без магнитного поля. Сравнительный мост отличается от рабочего только тем, что чувствительные элементы, являющиеся плечами R_1, R_2, омываются воздухом.

В измерительную диагональ сравнительного моста включен реохорд R. К движку реохорда и к одной из вершин рабочего моста подключен электронный усилитель *ЭУ*, управляющий реверсивным двигателем *РД*, кинематически связанным с движком. Схема находится в равновесии, когда напряжение в измерительной диагонали рабочего моста равно напряжению на соответствующем участке реохорда R. При изменении в анализируемой газовой смеси концентрации кислорода изменяется сопротивление плеча R_6 рабочего моста, на усилитель поступает напряжение, и движок перемещается до нового положения равновесия. С движком связана стрелка, показывающая концентрацию кислорода по шкале. Положение движка реохорда, а следовательно, и указывающей стрелки зависит от отношения напряжений в измерительных диагоналях рабочего и сравнительного мостов. Поэтому изменение температуры окружающего воздуха, напряжения питания, а также одновременное изменение давления в измерительной и сравнительных камерах на показаниях газоанализатора не сказываются.

В термомагнитных газоанализаторах, разработанных СКБ аналитического приборостроения, применяются кольцевые магнитные системы с двумя зазорами. В каждом из этих зазоров размещаются соответствующие чувствительные элементы разных мостов, что обеспечивает неизменность показаний при старении магнитов, выражающемся в снижении напряженности магнитного поля со временем.

В условиях промышленной эксплуатации автоматические газоанализаторы, как правило, требуют периодической поверки, особенно при анализе газов, недостаточно очищенных от механических и агрессивных химических примесей, и при наличии в помещениях, в которых смонтированы приборы, веществ, вызывающих коррозию.

В термомагнитных газоанализаторах с нулевыми шкалами*, разработанных в СКБ аналитического приборостроения, имеется возможность быстрой поверки нуля и чувствительности. Для поверки нуля предусмотрен шунт, представляющий собой магнитопровод из мягкой стали (типа Армко) с высокой магнитной проницаемостью и малой остаточной индукцией. При замыкании полюсов магнита шунтом, показанным пунктиром на рис. 3, напряженность поля в соответствующей измерительной ячейке становится весьма незначительной и указатель газоанализатора, независимо от концентрации кислорода, должен установиться на контрольной отметке в начале шкалы.

Для поверки чувствительности термомагнитных газоанализаторов через камеру приемника после поверки нуля пропускается воздух, в котором, как известно, концентрация кислорода постоянна и составляет 21% объема. Указатель газоанализатора при этом должен установиться на второй контрольной отметке шкалы.

Таким образом, в условиях промышленной эксплуатации поверка термомагнитных газоанализаторов СКБ аналитического приборострое-

* Под нулевой шкалой здесь понимается шкала, начальной отметкой которой является нуль (концентрации).

ния с нулевыми шкалами значительно проще и удобнее широко применяемой для других моделей термомагнитных приборов поверки по специально составленным контрольным газовым смесям или по показаниям образцового переносного прибора, работающего по методу объемного газового анализа.

Ко второй группе термомагнитных газоанализаторов, разработанных СКБ аналитического приборостроения, относятся приборы с измерительной ячейкой приемника, в которой поток термомагнитной конвекции направлен горизонтально, нормально к потоку тепловой конвекции.

Устройство этой ячейки схематически изображено на рис. 5.

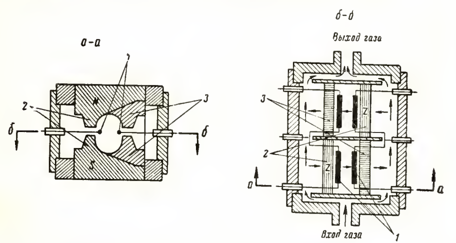


Рис. 5. Схематическое изображение измерительной ячейки термомагнитного газоанализатора второй группы

1 — чувствительные элементы; *2* — магнитные полюсы; *3* — ложные полюсы; *а—а* — схематический поперечный разрез в вертикальной плоскости; *б—б* — схематический продольный разрез в горизонтальной плоскости

Ячейка имеет две пары магнитных наконечников и две пары «ложных» полюсов. «Ложные» полюсы представляют собой наконечники из латуни, имеющие в рабочем пространстве форму, аналогичную магнитным наконечникам. Одна пара магнитных наконечников (полюсов), как видно из схематического разреза, размещена по отношению к другой паре той же ячейки по диагонали последней. Вблизи магнитных и ложных полюсов размещены чувствительные элементы. Два чувствительных элемента, расположенные вблизи магнитных полюсов, образуют в электрической схеме газоанализатора противоположные плечи одного моста. Другими плечами этого моста являются чувствительные элементы, расположенные вблизи ложных полюсов.

Схема размещения в измерительной ячейке чувствительных элементов и полюсов и геометрия рабочего пространства ячейки при горизонтальном направлении потока термомагнитной конвекции обеспечивает высокую чувствительность, независимость показаний газоанализатора от угла наклона камеры (до 20—25°) и позволяет устранять в широких пределах влияние изменений в анализируемой газовой смеси концентраций неизмеряемых компонентов, например, водорода и двуокиси углерода, обусловливающих изменения теплопроводности, вязкости и других физических параметров, определяющих процесс теплопередачи. Результаты исследования возможности устранения влияния неизмеряемых компонентов на показания приборов второй группы, полученные

в СКБ аналитического приборостроения, опровергают мнение некоторых специалистов относительно ограниченной возможности применения термомагнитных газоанализаторов для определения кислорода в многокомпонентных газовых смесях.

Независимость показаний газоанализатора от наклона камеры объясняется тем, что тепловой эффект, вызванный взаимодействием термомагнитной и свободной конвекции при наклоне в зонах пространства чувствительных элементов, образующих противоположные плечи моста, будет разных знаков. Действительно, измерительная ячейка приемника состоит из двух одинаковых половин, повернутых в горизонтальной плоскости друг относительно друга на 180° (см. рис. 5). Между ложными, так же как и между магнитными полюсами находятся чувствительные элементы, образующие противоположные плечи моста. Изменение напряжения в измерительной диагонали моста зависит от изменения произведения электрических сопротивлений противоположных плеч. Если при наклоне ячейки вследствие дополнительного нагревания сопротивление одного плеча увеличится, то сопротивление противоположного плеча, находящегося во второй половине ячейки, соответственно уменьшится, вследствие чего показания газоанализатора

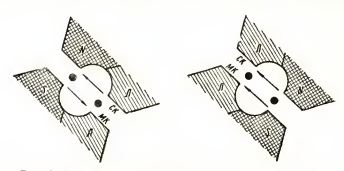


Рис. 6. Зависимость свободной *(СК)* и термомагнитной *(МК)* конвекции в разных частях измерительной ячейки от взаиморасположения магнитных и ложных полюсов

останутся неизменными. Условные направления термомагнитной и свободной конвекции при наклоне показаны на рис. 6 стрелками.

Измерительные ячейки второй группы используются в стационарных и переносных приборах, а также приборах, эксплуатируемых на подвижных объектах, например, в серийно выпускаемом газоанализаторе типа МН5104, предназначенном для автоматического контроля и регулирования концентрации кислорода, но пригодного и для периодического контроля. Время, необходимое для приведения этого газоанализатора в рабочее состояние, не превышает пяти минут.

Принципиальная электрическая схема газоанализатора МН5104 показана на рис. 7. Как видно из рисунка, в газоанализаторе МН5104 также применена логометрическая схема автоматического электронного компаратора переменного тока с двумя мостами. Плечами одного моста — рабочего — являются чувствительные элементы, расположенные в измерительной ячейке, через которую пропускается анализируемая газовая смесь. Плечами другого моста — сравнительного — являются чувствительные элементы, расположенные в измерительной ячейке, через которую пропускается воздух. По конструкции обе ячейки идентичны и объединены в одной камере приемника.

Ко второй группе термомагнитных газоанализаторов относится также переносный термомагнитный газоанализатор МН5112 с автоном-

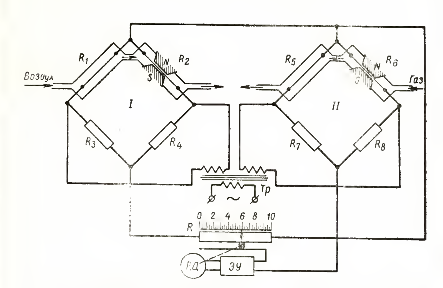


Рис. 7. Принципиальная электрическая схема термомагнитного газоанализатора типа МН5104

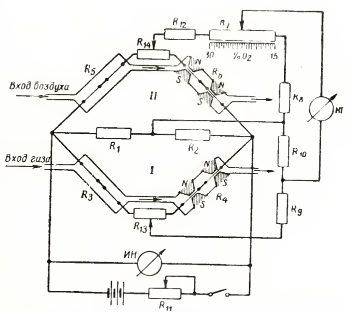


Рис. 8. Электрическая схема термомагнитного газоанализатора типа МН5112

ным питанием, выпускаемый, как и упомянутый прибор МН-5104, серийно. Прибор МН-5112 предназначен для периодического контроля концентрации кислорода и имеет пределы измерения 15—30% O_2. В этом приборе применена логометрическая электрическая схема для неавтоматических измерений (см. рис. 8), построенная по принципу компаратора напряжений.

Схема состоит из двух объединенных измерительных мостов — рабочего *I* и сравнительного *II*, у которых два плеча R_1 и R_2, выполненные в виде постоянных сопротивлений,— общие. Чувствительные элементы, находящиеся между магнитными полюсами, включены последовательно и образуют плечо R_3 моста *I*. Включенные также последовательно элементы, расположенные между ложными полюсами, образуют плечо R_4.

Соответственно включены чувствительные элементы, образующие мост *II*, размещенные в сравнительной ячейке, продуваемой воздухом.

В диагональ сравнительного моста *II* включены реохорд R_7 и сопротивление R_8, определяющие нижний предел измерения. Верхний предел измерения определяется отношением сопротивлений R_9 и R_{10}, включенных в диагональ моста *I*. К движку реохорда и к соответствующей точке делителя напряжения R_9—R_{10} подключен нулевой гальванометр *НГ*.

Для измерения концентрации кислорода движок реохорда перемещают вручную до установления равновесия схемы, т. е. до установления стрелки гальванометра на нулевую отметку, и производят отсчет показаний по положению указателя, связанного с движком реохорда, на шкале. Питание схемы производится постоянным током. Для контроля напряжения питания в схеме предусмотрен индикатор напряжения *ИН*. Регулировка тока осуществляется реостатом R_{11}, подгонка конца шкалы при изготовлении приборов — сопротивлением R_{12}.

Чувствительность рабочих мостов термомагнитных газоанализаторов второй группы, при содержании кислорода в газовой смеси меньшем 50—60%, может быть доведена (посредством изменения относительного положения чувствительных элементов в ячейке) до 10—20 *мв*/1% (объемн.) O_2.

При больших концентрациях кислорода чувствительность рабочих мостов резко снижается до 1—2 *мв*/1% (объемн.) O_2.

Поэтому, если создание приборов с безнулевыми шкалами для измерения содержания кислорода до значений концентраций порядка 50—60% O_2 осуществляется изменением измерительной электрической схемы, как, например, в газоанализаторе типа МН5112, то для измерений концентраций, близких к 100% O_2, особенно при малом диапазоне измерений, такой путь является нерациональным. Это обстоятельство послужило причиной разработки третьей группы термомагнитных газоанализаторов.

К третьей группе термомагнитных газоанализаторов относятся приборы с измерительной ячейкой, в которой поток термомагнитной конвекции направлен навстречу тепловой конвекции. Измерительная ячейка третьей группы, разрезанная в вертикальной плоскости, схематически показана на рис. 9. В отличие от измерительных ячеек первой и второй групп, измерительная ячейка третьей группы имеет только одну пару магнитных полюсов и одну пару ложных полюсов; магнитные и ложные полюсы расположены не в вертикальной плоскости, а в горизонтальной. Чувствительные элементы по отношению к полюсам в газоанализаторах третьей группы расположены иначе, чем в газоанализаторах второй группы. Благодаря тому, что поток термомагнитной конвекции направлен навстречу потоку тепловой кон-

векции, нуль шкалы газоанализатора оказывается «подавленным», и при концентрациях кислорода, близких к 100%, чувствительность значительно выше, чем у ранее рассмотренных приборов второй группы.

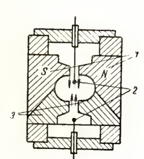


Рис. 9. Схематическое изображение измерительной ячейки термомагнитного газоанализатора третьей группы

1 — магнитные полюсы; *2* — чувствительный элемент; *3* — ложные полюсы
Стрелки, направленные снизу вверх, характеризуют поток свободной конвекции; направленные сверху вниз — поток термомагнитной конвекции

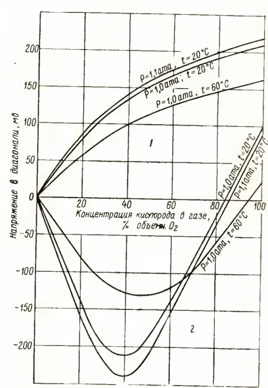


Рис. 10. Зависимость напряжения в измерительной диагонали рабочего моста от концентрации кислорода для газоанализаторов второй и третьей групп

1 — характеристики рабочего моста газоанализатора второй группы; *2* — характеристики рабочего моста газоанализатора третьей группы

На рис. 10 показаны графики зависимости напряжений в измерительных диагоналях рабочих мостов от концентрации кислорода для газоанализаторов второй и третьей группы при разных температурах и давлениях.

Верхние кривые *1* сняты для рабочего моста газоанализатора второй группы, настроенного для получения наибольшей чувствительности в диапазоне концентраций кислорода, близких к 100%. Нижние кривые *2* сняты для рабочего моста газоанализатора третьей группы, у которого напряженность магнитного поля, ток питания моста и чувствительные элементы одинаковы с предыдущим газоанализатором.

Из сопоставления кривых видно, что чувствительность приборов третьей группы в диапазонах концентраций кислорода, близких к 100%, больше, чем у приборов второй группы, примерно, в 6—7 раз. В измерительных ячейках третьей группы наряду с повышением чувствитель-

ности при больших концентрациях кислорода значительно уменьшаются влияния давления анализируемой смеси и температуры.

Характер нижних кривых (наличие минимумов) обусловлен следующими обстоятельствами. При появлении в газовой смеси кислорода возникает поток термомагнитной конвекции, направленный сверху, из области холодного газа, вниз, в область нагретого газа (поскольку магнитное поле там сильнее), т. е. навстречу потоку тепловой (свободной) конвекции. В связи с этим количество тепла, уносимого тепловой конвекцией от верхнего чувствительного элемента (см. рис. 9), расположенного вблизи магнитных полюсов, с увеличением концентрации кислорода в смеси уменьшается, и, как следствие, температура этого элемента увеличивается. Увеличение температуры верхнего чувствительного элемента происходит до тех пор, пока поток тепловой конвекции уравновешивает (удерживает) поток термомагнитной конвекции. Дальнейшее увеличение концентрации кислорода приводит к охлаждению верхнего чувствительного элемента и нагреванию нижнего чувствительного элемента. Нагревание нижнего чувствительного элемента происходит в результате совместного действия двух явлений: во-первых, к нижнему элементу доходит поток термомагнитной конвекции, направленный сверху навстречу тепловой конвекции этого элемента; во-вторых, на нижний элемент потоком термомагнитной конвекции сносится тепло с верхнего элемента.

Изложенный метод получения безнулевой шкалы использован в разработанном СКБ аналитического приборостроения и серийно выпускаемом газоанализаторе типа МН5114 с пределами измерения 98—100% O_2 объемн., предназначенном для контроля чистоты кислорода.

Аналогичный метод «подавления» нуля применен в ОКБ автоматики при создании газоанализаторов типов МГК-4 и МГК-6 с кольцевой камерой на большие концентрации кислорода. Для создания потока тепловой конвекции, направленного навстречу термомагнитной конвекции, кольцевая камера устанавливается так, чтобы измерительная трубка была расположена вертикально, а не горизонтально, как в приборе МГК-2.

Газоанализаторы типов МГК-4 и МГК-6 имеют различные пределы измерения: 20—70; 50—100; 70—100; 90—100 и 95—100% O_2.

Газоанализаторы типа МГК-4 комплектуются с регуляторами абсолютного давления. В газоанализаторах типа МГК-6 предусмотрена конструктивная возможность изменения напряженности магнитного поля, обеспечивающего отсутствие потока в трубке при концентрациях кислорода, соответствующих середине шкалы, что приводит к уменьшению влияния барометрического давления. Погрешность от барометрического давления в газоанализаторах типа МГК-6 меньше, чем в приборах типа МГК-2, и составляет $\pm 1{,}5\%$ на каждые 10 *мм* рт. ст.

Термомагнитные газоанализаторы, разработанные СКБ аналитического приборостроения и ОКБ автоматики, имеют следующие основные технические показатели (средние значения).

Средние значения технических показателей термомагнитных газоанализаторов, разработанных СКБ аналитического приборостроения

Основная погрешность, % от диапазона шкалы (в зависимости от условий эксплуатации)	от ±1,5 до ±3,0
Время установления показаний (время, прошедшее с момента изменения концентрации на входе приемника до установления показаний в пределах основной погрешности), *сек*	от 10до 45

Время начала реагирования, *сек*	не более 2
Время запуска (время, прошедшее с момента включения прибора до установления показаний в пределах основной погрешности), *мин*	от 5 до 30
Минимальный диапазон измерения (на всю шкалу), % (объемн.) O_2	1
Порог чувствительности, % (объемн). O_2	0,001

Средние значения технических показателей термомагнитных газоанализаторов, разработанных ОКБ автоматики

Основная погрешность, % от диапазона шкалы (в зависимости от типа прибора)	±2,5 и ±5,0
Время установления показаний, *сек*	до 50
Время начала реагирования, *сек*	до 10
Время запуска, *ч*	от 1,5 до 4
Минимальный диапазон измерения (на всю шкалу), % (объемн.) O_2	5
Порог чувствительности, % (объемн.) O_2	0,02

Термомагнитные газоанализаторы СКБ аналитического приборостроения и ОКБ автоматики, как правило, предназначены для работы в комплекте с электронными автоматическими приборами, обеспечивающими запись показаний и возможность регулирования технологического процесса в зависимости от содержания кислорода в газовой смеси.

На основании анализа опубликованных материалов и результатов испытаний отдельных зарубежных образцов, проведенных в СКБ аналитического приборостроения АН СССР и Всесоюзном научно-исследовательском институте Комитета стандартов, мер и измерительных приборов, можно сделать вывод, что отечественные термомагнитные газоанализаторы не уступают, а иногда даже превосходят зарубежные модели как по метрологическим параметрам, так и по конструктивному исполнению.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Павленко. Сб.: «Теплоэнергетические и химико-технологические приборы и регуляторы».— Машгиз. М.— Л. 1959. С. 105—107.
2. Д. И. Агейкин. «Авт. и телемех.». **10** (1949) 6. С. 452.
3. A. Naumann, H. Oster. „Siemens-Ztschr.“. **32** (1958) 5. С. 341.
4. A. Krupp. „Ztschr. angew. Phys.“. **6** (1954) 12. С. 541.
5. E. Ebbinghaus. „Ztschr. angew. Phys.“. **5** (1955) 8. С. 294.
6. R. S. Medlock. „Instr. Eng.“. **1** (1952) 1. Apr.
7. Handbook of Chemistry and Physics, 37-th ed.—Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland. Ohio (USA). 1955—1956.

Д. И. АГЕЙКИН

Институт автоматики и телемеханики АН СССР

КОМПЕНСАЦИОННЫЕ МАГНИТНЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Одним из наиболее точных методов измерения является нулевой метод, при котором неизвестная величина с целью ее определения уравновешивается другой, аналогичной по роду известной величиной. Приборы, использующие этот метод измерения в сочетании с автоматизированным процессом уравновешивания, называемые, обычно, автоматическими компенсационными приборами, нашли широкое применение.

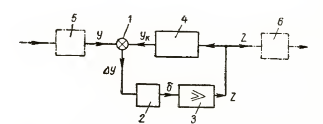


Рис. 1. Структурная схема компенсационного измерительного прибора

1 — индикатор рассогласования (элемент сравнения); *2, 4, 5, 6* — преобразователи; *3* — усилитель

На рис. 1 приведена структурная схема автоматического компенсационного прибора. Измеряемая величина Y одновременно с компенсирующей величиной Y подается на элемент сравнения *1*, выдающий сигнал ошибки (рассогласования) $\Delta\ Y = Y - Y_к$.

Эта разность после преобразования звеном *2* в величину δ усиливается усилителем *3* до величины Z и воздействует на элемент *4*, вырабатывающий компенсирующее воздействие $Y_к$. Величина Z является мерой измеряемого параметра Y. Обозначив передаточные коэффициен-

ты элементов системы буквами S_c соответствующим индексом

$$S_2 = \frac{\delta}{\Delta Y}; \quad S_3 = \frac{Z}{\delta}; \quad S_4 = \frac{Y_к}{Z}$$

и произведя элементарные подстановки, получаем функциональную связь между входной и выходной величинами

$$Z = Y \frac{1}{S_4 + \frac{1}{S_2 S_3}}. \tag{1}$$

При достаточно большом коэффициенте усиления

$$S_2 S_3 \gg 1 \text{ и } Z \approx \frac{Y}{S_4} \tag{2}$$

влияние параметров S_2 S_3 практически исключается, в то же время становится очевидной необходимость обеспечения высокой стабильности характеристик элемента *4*, называемого иногда обращенным преобразователем.

При измерении многих неэлектрических величин, в частности состава газов, непосредственная компенсация входной величины трудно осуществима, поскольку не удается подобрать в качестве элемента 4-стабильный преобразователь с выходной величиной соответствующего рода. В этом случае приходится вводить предварительный входной преобразователь. Нередко также на выходе прибора добавляется дополнительное звено, например указывающий прибор. Эти элементы показаны на схеме пунктиром (*5* и *6*).

В такой усложненной схеме связь между входной величиной x и выходной α выражается уравнением

$$\alpha \approx \frac{S_5 S_6}{S_4} x, \tag{3}$$

где

$$S_5 = \frac{Y}{x}; \quad S_6 = \frac{\alpha}{Z}.$$

В этом случае дополнительные требования высокой стабильности предъявляются к этим двум элементам схемы, не охваченным обратной связью.

Как известно, магнитные газоанализаторы могут быть построены либо на принципе непосредственного измерения магнитной восприимчивости газовой смеси по вращающему моменту, действующему на подвижную часть (ротор) приемника, либо на принципе использования термомагнитной конвекции. Первый тип магнитных газоанализаторов называется магнитомеханическим, второй тип — термомагнитным.

В магнитомеханических газоанализаторах с поворотным ротором величина вращающего момента, пропорциональная концентрации кислорода, измеряется по углу закручивания упругих подвесок. При этом на показания прибора влияет нестабильность упругих свойств подвесок; выход ротора из магнитного поля при его повороте приводит к нарушению линейности шкалы. Устранение этих недостатков требует тщательной подгонки формы полюсов магнитной системы и ротора.

Использование компенсационного метода обеспечивает практически неизменное положение ротора при всех значениях концентрации кислорода и, следовательно, устраняет указанные недостатки.

Для создания компенсирующего момента вращения целесообразно использование одного из двух методов — магнитоэлектрического или электростатического.

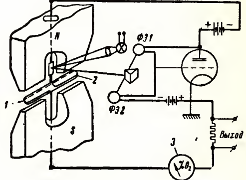


Рис. 2. Схема магнитомеханического газоанализатора с магнитоэлектрической компенсацией

1 — ротор; *2* — виток провода; *3* — измеритель тока, отградуированный в единицах концентрации кислорода

В первом случае на ротор *1* (рис. 2) наносится обмотка (виток *2*), концы которой подключаются через растяжки ротора. Витки обмотки располагаются таким образом, что при пропускании тока взаимодействие его с магнитным полем прибора создает момент вращения, направленный навстречу измеряемому моменту. В качестве индикатора отклонения ротора от нулевого положения используется оптическая система с двумя фотоэлементами.

Величины рабочего и компенсирующего моментов, действующих на ротор, определяются следующими выражениями, приводимыми в упрощенном виде

$$\left. \begin{aligned} M_м &= 2K_1(\varkappa - \varkappa_р) H^2SR = S_м(\varkappa - \varkappa_р) \\ M_к &= 0{,}2\, K_2 lIwRH = S_к I \end{aligned} \right\}, \qquad (4)$$

где K_1 и K_2 — коэффициенты, учитывающие неравенство нулю магнитного поля около расположенной вне полюсов магнитной системы поверхности ротора;

$\varkappa$ и $\varkappa_р$ — магнитные восприимчивости анализируемого газа и объема ротора;

H — напряженность магнитного поля;

S — площадь сечения половины ротора плоскостью, проходящей через ось его вращения;

R — радиус центра тяжести поверхности;

w — число витков обмотки;

l — активная длина полувитка обмотки;

I — сила тока в обмотке.

Введем далее следующие соотношения

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{C}(M_м - M_к) \\ I &= K\alpha \end{aligned} \right\}, \qquad (5)$$

где α — угол поворота ротора;

C — жесткость подвесок;

K — коэффициент усиления фотоэлектрического индикатора и электронного усилителя.

8 Заказ 235

Решая систему уравнений (4) и (5) относительно тока, находим

$$I = \frac{\frac{KS_{\text{м}}}{C}}{1 + \frac{KS_{\text{к}}}{C}} (\varkappa - \varkappa_{\text{р}}). \tag{6}$$

Если довести коэффициент усиления K до такой величины, что

$$\frac{KS_{\text{к}}}{C} \gg 1,$$

то получаем соотношение

$$I \approx \frac{S_{\text{м}}}{S_{\text{к}}} (\varkappa - \varkappa_{\text{р}}). \tag{7}$$

Из полученного соотношения видно, что:

а) входная величина $\varkappa$ и выходная I связаны линейной зависимостью;

б) жесткость подвесок и ее изменения в широких пределах не оказывают практически влияния на характеристику прибора.

В Институте автоматики и телемеханики АН СССР был построен и исследован газоанализатор по схеме рис. 2. Ротор был выполнен пустотелым из целлулоида в виде двух соединенных между собой тел овального сечения $3 \times 5 \times 10$ *мм.* Полный вес ротора с зеркалом и обмоткой составлял 0,12 *г.* Подвеска ротора выполнялась на ленточных растяжках из фосфористой бронзы сечением $0{,}23 \times 0{,}019$ *мм.*

Расчеты и экспериментальные исследования прибора показали, что введение компенсационного метода не только повышает точность измерения, но и позволяет создать конструкцию прибора, пригодную для тяжелых условий промышленного применения. Отношение веса ротора к прочности подвесок позволяет прибору без повреждений выносить ускорения больше 1000 g. Введение обратной связи повышает частоту собственных колебаний ротора до нескольких десятков герц.

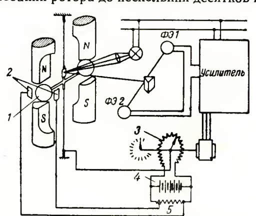


Рис. 3. Схема магнитомеханического газоанализатора с электростатической компенсацией

1 — металлизированный ротор; *2* — пластины; *3* — реохорд; *4* — источник стабилизированного напряжения; *5* — делитель напряжения

Схема газоанализатора с электростатической компенсацией приведена на рис. 3. Здесь компенсирующий момент создается за счет электростатических сил, возникающих между металлизированным рото-

ром *1* и пластинами *2*, находящимися под соответствующими потенциалами

$$M_{\text{к}} = \frac{1}{2}\left(U_1^2 - U_2^2\right)\frac{\partial C}{\partial \alpha},$$

где U_1 и U_2 — потенциалы пластин относительно ротора;

$\frac{\partial C}{\partial \alpha}$ — изменение емкости пластина — ротор при повороте последнего на единичный угол.

В качестве выходной величины может быть использовано напряжение U_1 или U_2; однако при этом будет иметь место нелинейность характеристики прибора. Более целесообразно в качестве выходной величины использовать угол поворота реохорда (см. рис. 3). Эта величина связана с входной величиной линейно. Недостатком системы является необходимость в хорошей стабилизации питающего напряжения.

Компенсационные схемы магнитомеханических газоанализаторов позволяют осуществить компенсацию температурных погрешностей простыми методами. Для этой цели можно, например, включить термистор в цепь питания схемы рис. 3 или в выходную цепь схемы рис. 2.

В большинстве существующих типов термомагнитных газоанализаторов измерение интенсивности термомагнитной конвекции производится термоанемометрическим методом — по величине охлаждения нагревателей *. Этот метод, при всей простоте его конструктивного воплощения, включает весьма сложную цепь последовательных преобразований величин: магнитная восприимчивость преобразовывается в перепад давления, затем в скорость газового потока, в изменение теплоотдачи, температуры и сопротивления нагревателей, последнее преобразуется в изменение напряжения на выходе мостика. Однозначность этих преобразований зависит от температуры окружающей среды, давления, свойств некислородной части смеси, что вносит погрешности в измерение.

Применение компенсационной схемы позволяет устранить значительную часть источников погрешностей.

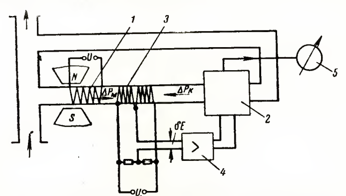


Рис. 4. Структурная схема термомагнитного газоанализатора компенсационного типа

1 — нагреватель; *2* — источник компенсирующего давления; *3* — термоанемометр; *4* — усилитель; *5* — указатель

На рис. 4 приведена структурная схема компенсационного термомагнитного газоанализатора. В нем производится уравновешивание перепада давления $\Delta P_м$, созданного термомагнитными силами, компен

* См. также статью Д. М. Шейнина, Б. Б. Ершова и М. К. Ярмак в настоящем сборнике.

сирующим давлением $\Delta P_к$, вырабатываемым устройством *2*. Индикатором рассогласования $\Delta P_м - \Delta P_к$ служит термоанемометр *3*, от которого в данной схеме требуется только одно свойство — отсутствие дрейфа нулевой точки. Стабильность характеристики такого газоанализатора при достаточно большом коэффициенте усиления усилителя *4* определяется только стабильностью преобразований в цепи: $\varkappa \to \Delta P_м = \Delta P_к \to$ выходная величина.

Схема, приведенная на рис. 4, может быть реализована в различных вариантах. Так, например, возможно конструктивное объединение нагревателя *1* и термоанемометра *3* в одном чувствительном элементе.

В качестве источника компенсирующего потока наиболее просто можно использовать естественную тепловую конвекцию. Если газоанализатор, схема которого изображена на рис. 4, расположить так, чтобы ось канала нагревателя составляла угол φ с горизонтом, то в канале появится составляющая естественной тепловой конвекции. Причиной ее является уменьшение удельного веса газа внутри канала за счет его нагревания и появление перепада давления, равного

$$\Delta P_т = g\,\frac{\rho_0 T_0 \Theta}{T_1 T_2} \cdot \frac{P}{P_0}\, L \sin\varphi, \qquad (8)$$

где T_1 — окружающая температура;
T_2 — температура нагретого газа;
$\Theta - T_2 - T_1$;
φ — угол наклона оси канала чувствительного элемента к горизонтали;
ρ_0 — плотность газа при $T = T_0 = 273°К$ и $P = P_0 = 760$ *мм* рт. ст.;
$g = 981$ *см/сек*^{2} — ускорение силы тяжести;
L — длина канала, содержащего нагретый столб газа.

Эта составляющая тепловой конвекции, являющаяся для обычных типов термомагнитных газоанализаторов весьма неприятным источником погрешностей от угла наклона, может быть с успехом использована для компенсации перепада давления, созданного термомагнитными силами

$$\Delta P_м = q\,\varkappa_0\,\frac{T_0^2\,\Theta\,T_{ср}}{T_1 T_2^2} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot H^2_{макс}, \qquad (9)$$

где q — относительное содержание кислорода в смеси газов;
$\varkappa_0$ — магнитная восприимчивость кислорода при $T = T_0$ и $P = P_0$;

$$T_{ср} = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Приравнивая выражения (8) и (9), получаем условие компенсации потоков

$$q = \frac{\rho_0}{\varkappa_0} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_0 \cdot T_{ср}} \cdot \frac{L}{H^2_{макс}} \cdot g \cdot \sin\varphi. \qquad (10)$$

Компенсация в одной точке при $q = q_0$ успешно используется для построения приборов со шкалой, начинающейся не с нуля.

Компенсационный тип газоанализатора характеризуется непрерывным автоматическим поддержанием равенства (10) при всех значе-

ниях q. Это изменение может быть произведено воздействием на одну из величин, входящих в правую часть равенства (10): на угол наклона трубки, напряженность поля, температуру или длину канала.

Схема газоанализатора с компенсацией за счет изменения угла φ приведена на рис. 5. Конструктивно газоанализатор может быть выполнен на базе стандартного электронного компенсатора или моста. Недостатком этого газоанализатора является влияние на показания прибора неточности установки прибора. Получающаяся относительная погрешность

$$\frac{1}{q} \cdot \frac{\partial q}{\partial \varphi} = \cos \varphi$$

минимальна при 90°. С этой точки зрения оказывается целесообразным использование других методов компенсации, осуществляемых при вертикальном расположении канала.

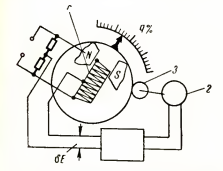


Рис. 5. Термомагнитный газоанализатор с компенсацией за счет изменения угла наклона

1 — чувствительный элемент; *2* — двигатель; *3* — редуктор

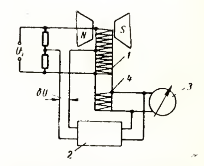


Рис. 6. Термомагнитный газоанализатор с компенсацией термомагнитной конвекции за счет подогрева дополнительного элемента

1 — основной нагреватель; *2* — усилитель; *3* — указатель; *4* — дополнительный нагреватель

На рис. 6 приведена схема прибора, в котором компенсация достигается за счет изменения температуры дополнительного подогревателя *4*. В данном случае изменяется по существу длина нагретого столба газа [L в формуле (8)]. Этот прибор пригоден только для узких пределов измеряемых значений q.

Изменение напряженности магнитного поля является одним из наиболее удобных методов компенсации, применимым, однако, только для относительно высоких содержаний кислорода (более 18—20%). Одна из наиболее удачных схем такого прибора приведена на рис. 7. Здесь регулируемый электромагнит располагается снизу; вызванная им добавочная термомагнитная конвекция действует совместно с тепловой навстречу потоку термомагнитной конвекции от постоянного магнита, т. е. имеет место следующее соотношение

$$\Delta P_{м} = \Delta P_{т} + \Delta P_{м.доб},$$

которое поддерживается обратной связью за счет изменения $\Delta P_{м\ доб}$.

Преимущество данной системы состоит в симметричном расположении полюсов относительно нагревательных элементов, что обеспечивает лучшую их тепловую симметрию.

Связь между величиной тока в обмотке электромагнита и содержанием кислорода квадратична. Для узких пределов измерения это практически не отражается на линейности шкалы, для более широких можно получить линеаризацию использованием измерителей тока с квадратичной характеристикой (электромагнитных, тепловых и т. п.).

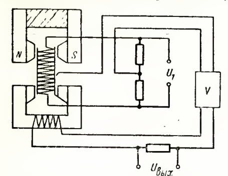


Рис. 7. Термомагнитный газоанализатор с компенсацией за счет изменения напряженности дополнительного магнитного поля

Изменение величины магнитного поля может быть также осуществлено перемещением нагревательных элементов относительно полюсов магнитной системы. В этом случае, равно как и в предыдущих двух схемах, могут быть использованы нагревательные элементы не только трубчатого типа, но и другие, например, в виде системы из двух цилиндрических или плоских нагревателей.

Все рассмотренные выше схемы газоанализаторов основаны на компенсации термомагнитной конвекции потоком тепловой конвекции; однако вполне возможно использование для этой цели перепада давления, создаваемого механическими устройствами. На рис. 8 приведена одна из схем устройства, использующего для этой цели миниатюрный насос. Ротор центробежного насоса *1* вращается с постоянной скоростью синхронным двигателем *2* (типа Уоррена). Изменение перепада давления производится заслонкой *3,* управляемой серводвигателем *6*.

В отличие от ранее рассмотренных методов компенсации, использование насосов позволяет осуществлять измерение содержания кислорода при любых значениях q. Пределы измерения и характер шкалы могут быть сделаны любыми, за счет выбора соответствующей формы заслонки *3*.

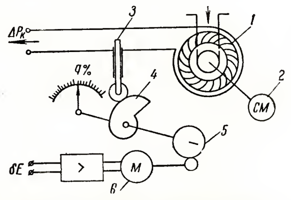


Рис. 8. Насос с золотником, используемый в качестве источника компенсирующего давления

1 — насос; *2* — синхронный двигатель; *3* — заслонка; *4* — кулачок; *5* — редуктор; *6* — управляющий двигатель

Следует отметить принципиальную, однако не проверенную на практике, возможность использования в качестве компенсирующего фактора термоэлектростатической конвекции. Последняя аналогична термомагнитной и возникает около нагретого тела в неоднородном электрическом поле, за счет уменьшения диэлектрической проницаемости газов при нагревании.

Величина получаемого перепада давления даже при предельно допустимых значениях напряженности поля незначительна, что ограничивает возможность этого метода компенсации небольшими концентрациями кислорода (до 5%).

В Институте автоматики и телемеханики АН СССР были разработаны макеты газоанализаторов с компенсацией термомагнитной конвекции изменением магнитного поля по схеме рис. 7 с пределами измерения 90—100% O_2 и по схеме рис. 8 с пределами измерения 0—100% O_2.

Исследования приборов подтвердили указанные их преимущества.

Ф. М. ХОЛОВ

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

УСТРАНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕИЗМЕРЯЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ И ДАВЛЕНИЯ АНАЛИЗИРУЕМОГО ГАЗА НА ПОКАЗАНИЯ ТЕРМОМАГНИТНЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Широкое применение термомагнитных газоанализаторов для анализа кислорода в различных отраслях техники вызвало появление ряда работ, посвященных теории и расчету этих приборов, а также опыту их разработки. Из иностранных авторов можно назвать работы Лерера, Круппа, Наумана, из советских — Агейкина.

Важным вопросом, часто определяющим возможность применения термомагнитных газоанализаторов, является вопрос о влиянии на их показания неизмеряемых компонентов и давления анализируемого газа. Несмотря на резкое отличие магнитной восприимчивости кислорода от магнитной восприимчивости всех других газов, в ряде случаев появляется значительное влияние неизмеряемых компонентов. Это влияние является следствием различия таких свойств неизмеряемых компонентов, как теплопроводность, вязкость, теплоемкость, плотность, которые определяют условия теплопередачи и газовой динамики в камере термомагнитного газоанализатора.

В работах упомянутых авторов приведены различные выражения зависимости показаний газоанализатора от неизмеряемых компонентов и давления анализируемого газа. Зависимость от неизмеряемых компонентов чаще всего характеризуется множителем

$$\frac{C_p \rho}{\eta},$$

где C_p, ρ и η — соответственно теплоемкость, плотность и вязкость газа; для зависимости от давления — указывается на пропорциональность показаний прибора квадрату давления газа.

Задача создания газоанализаторов на кислород для трудных условий эксплуатации, характеризующихся значительно большим по сравнению с общепромышленными условиями диапазоном изменения

факторов, вызывающих погрешности газоанализатора, а также существенная неполнота теории термомагнитных газоанализаторов заставили СКБ аналитического приборостроения провести подробное экспериментальное исследование этих газоанализаторов с целью нахождения новых возможностей развития термомагнитного метода анализа.

Как показали результаты этого исследования, теория термомагнитных газоанализаторов, по крайней мере в вопросах влияния на их показания неизмеряемых компонентов и давления, является неполной. Так, в этой теории не находят отражения такие важные для практического применения вопросы, как установление зависимости этого влияния от геометрии измерительного пространства и, в частности, от выбранной формы взаимного расположения чувствительных элементов и полюсных наконечников магнитной системы газоанализатора.

Примерный вид взаимного расположения полюсов и чувствительного элемента приемника термомагнитного газоанализатора и соответствующая форма магнитного H и температурного T полей показаны на рис. 1. Кружком показано сечение чувствительного элемента.

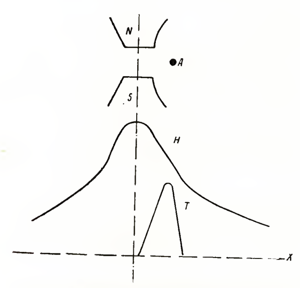


Рис. 1. Взаимное расположение полюсов и проволоки термомагнитного газоанализатора и форма магнитного и температурного полей

На рис. 2, 3, 4 изображены кривые, полученные в результате исследований, проведенных в СКБ аналитического приборостроения, показывающие важнейшее значение взаимного расположения чувствительных элементов и полюсных наконечников магнитной системы. По оси абсцисс отложено расстояние от чувствительного элемента до плоскости, проходящей через ребро полюсного наконечника, по оси ординат — величина относительной погрешности.

На рис. 2 кривая дана применительно к содержанию водорода, а на рис. 3 — к содержанию двуокиси углерода в газовой смеси с кислородом. При удалении чувствительного элемента от ребра полюсного наконечника влияние водорода уменьшается и в определенном положении практически исчезает; влияние двуокиси углерода от положитель-

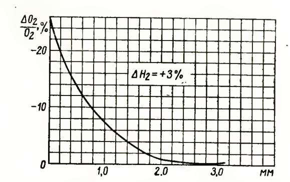


Рис. 2. Влияние водорода на показания газоанализатора при изменении положения чувствительного элемента

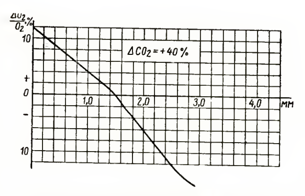


Рис. 3. Влияние двуокиси углерода на показания газоанализатора при изменении положения чувствительного элемента

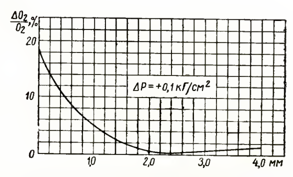


Рис. 4. Влияние давления на показания газоанализатора при изменении положения чувствительного элемента

ного уменьшается до нуля, а затем меняет знак. Из рис. 4 видно, что влияние давления при таком же изменении положения чувствительного элемента уменьшается и доходит до нуля.

Приведенные кривые показывают возможность устранения влияния водорода и двуокиси углерода на показания термомагнитного газоанализатора, а также возможность получения не зависящих от давления газа показаний газоанализатора, выраженных как в объемных, так и в весовых единицах.

Необходимо отметить, что речь идет о влиянии указанных факторов на чувствительность измерения, т. е. на величину изменения напряжения в диагонали моста газоанализатора при изменении содержания кислорода на 1%. Влияния различных факторов на нулевую точку, т. е. влияния, не зависящие от концентрации кислорода, не являются специфическими для данного метода анализа и зависят от степени симметрии измерительного устройства. Изменение положения чувствительного элемента в пределах, показанных на рис. 2, 3, 4, приводит к незначительному изменению чувствительности измерения.

При исследовании термомагнитных газоанализаторов изучались приемники различных конструкций с чувствительными элементами, окруженными анализируемым газом, при горизонтальном и вертикальном направлении потока термомагнитной конвекции и на газовых смесях, содержавших от 0 до 40% по объему кислорода. Во всех случаях получены кривые, не имеющие существенных отличий от приведенных на рис. 2, 3, 4. Это позволяет сделать вывод, что найденные свойства характерны для всех приемников с чувствительными элементами, окруженными анализируемым газом.

Чувствительные элементы, использованные при исследовании, представляют собой остеклованную спираль из платиновой проволоки диаметром 0,02 *мм* и имеют форму стержня диаметром 0,6 *мм* и длиной 15—20 *мм*.

Были поставлены также специальные эксперименты для выяснения того, определяются ли эти свойства приемников формой магнитного поля или особенностями теплопередачи и газовой динамики. С этой целью исследовался приемник, в котором при изменении положения чувствительного элемента не менялись условия, определяющие теплопередачу и газовую динамику. Одновременно была полностью сохранена форма магнитного поля. В результате эксперимента было установлено, что найденные свойства приемников не зависят от формы магнитного поля и определяются только особенностями теплопередачи и газовой динамики.

Рассматриваемые результаты экспериментального исследования не могут быть объяснены известной теорией термомагнитных газоанализаторов. Основная причина заключается, по-видимому, в том, что эта теория, как правило, не учитывает всех путей теплопередачи.

В отличие от газоанализаторов теплопроводности, в которых преобладающая доля тепла (более 90%) переносится от нагретого чувствительного элемента посредством теплопроводности окружающего его газа, процесс теплопередачи от нагретого чувствительного элемента термомагнитного газоанализатора является весьма сложным. Как для камеры, где чувствительный элемент окружен анализируемым газом, так и для кольцевой камеры, где анализируемый газ находится внутри трубки — чувствительного элемента, необходимо учитывать, по крайней мере, следующие четыре пути передачи тепла: а — теплопроводность анализируемого газа; б — свободная тепловая конвекция; в — термо-

магнитная конвекция («магнитный ветер»); г — теплопроводность крепления чувствительного элемента.

Каждым из перечисленных путей передается существенная доля всего переносимого тепла. Однако влияние изменения соотношения между количествами тепла, переносимыми различными путями при изменении положения чувствительного элемента в измерительном пространстве, до сего времени не рассматривалось. Изменение же этого соотношения, учитывая сложную форму измерительного пространства приемника термомагнитного газоанализатора с чувствительными элементами, окруженными анализируемым газом, может быть весьма значительным и имеет, по-видимому, наиболее существенное значение для объяснения полученных результатов. Например, уменьшение влияния водорода при удалении чувствительного элемента от полюсных наконечников объясняется уменьшением при этом доли участия теплопроводности в теплопередаче.

Для объяснения полученных результатов необходимо также учесть изменение типа потока термомагнитной конвекции при изменении положения чувствительного элемента. При удалении чувствительного элемента от полюсных наконечников тип потока будет меняться от потока через сопротивление в виде диафрагмы к потоку в свободном пространстве.

Материалы, полученные в результате исследований, были использованы СКБ аналитического приборостроения при разработке новых газоанализаторов и дали возможность получить приборы со значительно улучшенными характеристиками. Так, например, были созданы газоанализаторы на кислород, в которых устранено влияние двуокиси углерода при изменении ее содержания на 40—50% по объему, в то время, как при обычной конструкции приемника это влияние, при содержании кислорода, равном 20%, составило бы 2—3% кислорода. Разработаны газоанализаторы, в которых устранено влияние водорода при изменении его содержания на 3—4% по объему, в то время, как при обычной конструкции приемника это влияние, при содержании кислорода, равном 20%, составило бы 3—4% кислорода. Создан также переносный газоанализатор, показания которого не зависят от давления газа при изменении давления в пределах 0,3 *атм,* в то время как при обычной конструкции приемника, если принять квадратичную зависимость показаний термомагнитного газоанализатора от давления, погрешность превысила бы 50% от измеряемой величины.

М. К. ЯРМАК

Опытно-конструкторское бюро автоматики (ОКБА)
Государственного комитета Совета Министров СССР
по химии

МАГНИТО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Известны три типа газоаналитических приборов, в которых используется парамагнетизм кислорода.

К первому, наиболее широко распространенному, относятся термомагнитные приборы; в основе второго типа лежит классический метод Фарадея, а в третьем типе используется эффект Квинке.

В Советском Союзе наибольшее распространение получил термомагнитный метод, недостаточно удобный лишь в одном отношении: при его использовании нельзя до конца устранить влияние так называемых балластных компонентов. По этой причине на химических предприятиях для контроля кислорода в смесях с большим числом компонентов, непрерывно меняющихся по составу, а особенно в тех случаях, когда в измерительной камере, благодаря наличию довольно высокой температуры, могут начаться реакции окисления, термомагнитные методы не всегда приемлемы.

Более надежными в этом случае оказываются механические методы. Метод Фарадея давно и довольно широко применяется для лабораторных измерений магнитной восприимчивости различных веществ. Долгое время, однако, этот метод не применялся в приборах производственного назначения из-за крайней чувствительности к механическим воздействиям.

В последние годы американской фирмой «А. Бекмен» и английскими фирмами «Дистиллерс Компани Лимитед» и «Эллиот Бразерс» разработан ряд промышленных приборов газового анализа, основанных на методе Фарадея. В этих приборах легкий подвижной элемент, представляющий собой два полых кварцевых шара на кварцевом стержне, подвешенный на конце кварцевой нити, поворачивается в неоднородном магнитном поле, когда в окружающее ее пространство поступает газ, объемная магнитная восприимчивость которого отлична от объемной магнитной восприимчивости подвижного элемента. Угол поворота подвижного элемента или, в компенсационных приборах *, ток, про-

* См. статью Д. И. Агейкина в настоящем сборнике.

ходящий через надетую на нее рамку, создающий противодействующий момент, пропорциональны содержанию парамагнитного компонента в газовой смеси.

Разработка и изготовление таких приборов связаны с большими трудностями конструктивного и технологического порядка и требуют специальной производственной базы.

Вторым механическим методом является метод, использующий эффект Квинке, основанный на измерении высоты подъема жидкости, мениск которой находится в сильном магнитном поле. Сила, действующая при этом на жидкость, связана с гидростатическим давлением, развивающимся в капиллярной трубке, заполненной исследуемой жидкостью. Эффект Квинке лег в основу ряда лабораторных установок, служащих для измерения магнитной восприимчивости различных жидкостей и газов. При исследовании жидкостей необходимо наличие жидкости и газа, при исследовании газа — двух газов с различной магнитной восприимчивостью. В последнем случае измеряется изменение давления газов в магнитном поле.

Наиболее оригинально эффект Квинке использовал Кундт, впервые опубликовавший свое сообщение в 1955 г. В 1956 г. появилась более подробная статья Кундта [1], на основании которой можно предположить, что им уже разработаны приборы промышленного применения. Однако после 1956 г. нам, к сожалению, ни разу не попались сообщения о дальнейших работах Кундта.

Оригинальная схема Кундта легла в основу разработанного в ОКБА магнитного газоанализатора МГК-3 — механического, или, вернее, пневматического типа.

Принципиальная схема прибора показана на рис. 1.

В измерительную камеру *3*, в которой симметрично размещены рабочие магнитные наконечники *1* и немагнитные (ложные), геометрически

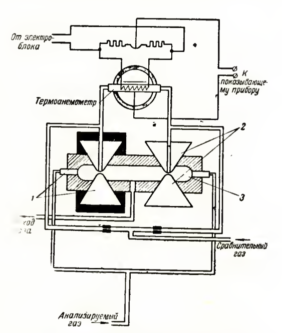


Рис. 1. Принципиальная схема газоанализатора МГК-3

подобные наконечники 2, поступают одновременно два газа с различной магнитной восприимчивостью. Анализируемый газ поступает симметрично с двух концов камеры, сравнительный газ постоянного состава поступает в камеру через наконечники. В результате того, что газы имеют различную магнитную восприимчивость, истечению одного из них (обладающего меньшей магнитной восприимчивостью) в магнитном поле мешает другой, с большей магнитной восприимчивостью, так как стремясь втянуться в магнитное поле, последний оказывает сопротивление газу с меньшей магнитной восприимчивостью. Указанное сопротивление обусловливает возникновение перепада давления, пропорционального различию магнитных восприимчивостей анализируемого и сравнительного газов, а так как состав сравнительного газа постоянен, то возникший перепад давления будет пропорционален изменению магнитной восприимчивости анализируемого газа, т. е. содержанию в нем парамагнитного компонента.

Представим себе, что в сравнительном газе — азоте (обычно, в качестве сравнительного газа используется азот, воздух или кислород цеха разделения воздуха) содержится незначительное количество кислорода (доли процента), а в рабочем, анализируемом газе, содержание кислорода больше. Тогда анализируемый газ, стремясь втянуться в магнитное поле, затруднит тем самым выход сравнительного газа из магнитного наконечника. В симметричном зазоре ложных (немагнитных) наконечников сравнительный газ будет продолжать беспрепятственно выходить, так как причин для втягивания сюда анализируемого газа нет.

Изменение истечения сравнительного газа из одного канала обусловит возникновение перепада давления, который будет пропорционален разности концентраций кислорода в анализируемом и сравнительном газах.

Как показывает теория, величина получающегося перепада давления Δp выражается следующим уравнением

$$\Delta p = k\int H\frac{\partial H}{\partial x}\,dx\,\frac{w_1}{w_1+w_2}\left[\frac{cMp}{RT^2}(c_1-c_2)+\sum_1^n c_n\varkappa_n - c_{N_2}\varkappa_{N_2}\right], \qquad (1)$$

где k — коэффициент пропорциональности;
H — напряженность магнитного поля;
c — константа Кюри;
w_1 — скорость, с которой анализируемый газ поступает в измерительную камеру;
w_2 — скорость, с которой поступает сравнительный газ;
c_1 — содержание кислорода в анализируемом газе;
c_2 — содержание кислорода в сравнительном газе;
$c_n\varkappa_n$ — удельная магнитная восприимчивость (единицы объема) балластных компонентов в анализируемом газе;
$c_{N_2}\varkappa_{N_2}$ — удельная магнитная восприимчивость азота в сравнительном газе;
M — молекулярный вес;
R — газовая постоянная;
p — давление;
T — абсолютная температура.

Различие в магнитных свойствах балластных компонентов анализируемого газа и азота в сравнительном газе очень мало, и последним членом уравнения можно пренебречь.

Тогда уравнение (1) примет вид

$$\Delta p = k \int H \frac{\partial H}{\partial x} dx \frac{w_1}{w_1 + w_2} \cdot \frac{cMp}{RT^2} (c_1 - c_2). \qquad (2)$$

Таким образом, перепад давления находится в линейной зависимости от концентрации кислорода в анализируемом газе.

Чтобы влияние расхода анализируемого и сравнительного газов было минимальным, а перепад давления максимальным, необходимо, чтобы скорость анализируемого газа w_1 была много больше скорости сравнительного газа w_2. Тогда дробь $\frac{w_1}{w_1 + w_2}$ будет близка к единице.

Из этого же уравнения видно, что для увеличения чувствительности прибора, т. е. для увеличения перепада давления больший эффект дает увеличение напряженности магнитного поля и градиента магнитного поля.

При конструировании прибора эти выводы были учтены.

Следует сказать, что величина перепада давления очень незначительна: на 100% O_2 она составляет 0,5 *мм* вод. ст. Таким образом, на шкале 0—5% O_2 следует измерять величины перепада порядка 10^{-4} *мм* вод. ст. Сейчас в ОКБА разрабатываются приборы на еще меньший предел измерения кислорода, при котором перепад давления составляет 10^{-5} *мм* вод. ст. и меньше.

Прямым путем измерение таких величин очень сложно, и в настоящее время не известны устройства, измеряющие столь малые значения перепада давления.

Для лабораторных целей ОКБА были разработаны колокольные дифманометры, а в качестве измерительного прибора использован стандартный пневматический прибор. В колокольных дифманометрах было получено усиление в 60 тысяч раз и больше. При этом шкалы прибора на любом пределе измерения были линейными, даже на пределе измерения от 0 до 100% O_2.

Кроме того, укомплектование прибора колокольным дифманометром позволило бы легко обеспечить взрывозащиту.

Однако колокольный дифманометр конструктивно сложен и мало пригоден для промышленного использования из-за большой чувствительности к механическим воздействиям.

Поэтому в качестве устройства, измеряющего перепад давления, был выбран термоанемометр, измеряющий скорость газового потока, обусловленную наличием перепада давления. Термоанемометр обладает высокой чувствительностью, позволяющей без дополнительного усиления сигнала использовать в качестве измерительного прибора стандартный электронный потенциометр, обладающий надежностью в работе и простотой конструкции.

Термоанемометр включен в схему неравновесного моста (рис. 1). Когда содержание кислорода в анализируемом газе отличается от содержания кислорода в сравнительном газе, то из-за разности сопротивления истечению сравнительного газа в зазоры между рабочими и ложными наконечниками возникает перепад давления, побуждающий сравнительный газ двигаться через термоанемометр со скоростью, пропорциональной этому перепаду, т. е. содержанию кислорода в анализируемом газе.

Газовый поток в термоанемометре вызывает в свою очередь выход моста из равновесия, а возникающее в результате неравновесия напряжение в измерительной диагонали подается на вход электронного потенциометра, шкала которого градуирована в % O_2.

Через термоанемометр проходит газ постоянного состава (сравнительный газ), и при наличии сколь-угодно высокой температуры в термоанемометре отсутствуют окислительные процессы, так как анализируемый газ в термоанемометр не попадает.

По этой же причине влияние балластных компонентов анализируемого газа в данном приборе несравненно меньше, чем при использовании термомагнитного метода. Влияние балластных компонентов может, однако, сказаться вследствие изменения магнитных свойств этих компонентов, но, как уже было отмечено, последним членом в уравнении (1) практически можно пренебречь, так как абсолютная погрешность, обусловленная изменением магнитных свойств балластных компонентов, ни при какой замене газов не превысит 0,2%, если только в смеси не будут присутствовать парамагнитные газы: окись и двуокись азота и двуокись хлора.

Погрешность в показании прибора при изменении балластных компонентов может возникнуть также вследствие того, что изменение вязкости и плотности газа вызовет изменение скорости анализируемого газа. Но это обстоятельство, как отмечалось, было предусмотрено при выборе соотношения расходов анализируемого и сравнительного газов, так что дробь $\frac{w_1}{w_1 + w_2}$ в уравнении всегда остается близкой к единице.

Изменение вязкости и плотности анализируемого газа может сказаться на сложной аэродинамике в измерительной камере, если не обеспечена достаточная симметрия рабочих и ложных наконечников.

Практически мы градуируем описываемые газоанализаторы на смеси кислород-азот, а используем их для анализа многокомпонентных смесей в производствах синтетического каучука и синтетического спирта без какой бы то ни было корректировки. Испытание приборов в производстве синтеза спиртов и альдегидов показало, что при переключении прибора с одной производственной точки на другую, когда состав газовой смеси оставался аналогичным только по содержанию кислорода, никакой дополнительной погрешности не возникало.

Таким образом, прибор типа МГК-3 может применяться для анализа кислорода практически в любых смесях химических и других производств.

Основными узлами прибора являются: приемник прибора, электроблок, панель подготовки газа и показывающий прибор.

Приемник прибора МГК-3 смонтирован в литом силуминовом корпусе, на задней панели которого укреплены основные узлы — газовая камера в магнитной системе и термоанемометр. Газовая камера выполнена из коррозионностойкого диамагнитного материала. Малый зазор в магнитном поле обеспечивает напряженность магнитного поля в зазоре около 20 000 *э*.

Термоанемометрическое устройство конструктивно очень несложно, измерительная трубка в нем напоминает измерительную трубку термомагнитных приборов с кольцевой камерой; это тонкостенная стеклянная трубка с платиновой спиралью, имеющая две секции, включенные как два плеча в цепь моста.

Анализ уравнения для перепада давления, а также требования по обеспечению нормальной работы термоанемометра, обусловили необходимость стабилизировать расходы анализируемого и сравнительного газов, температуру в приемнике и ток питания моста.

Термостатирование приемника достигается продувкой его воздухом или азотом, предварительно проходящим через нагревательное устройство. С помощью эжектора часть поступающего в корпус приемника

воздуха втягивается вновь в нагревательное устройство, что способствует усилению циркуляции воздуха в приемнике, т. е. улучшает термостатирование.

Для поддержания постоянства температуры термостатирования служат контактный термометр и релейное устройство, входящее в схему электроблока. Система обеспечивает постоянство температуры с точностью до 1° С.

Контроль за непрерывностью продувки приемника нагретым воздухом осуществляется с помощью блокирующего релейного устройства, в которое входит реле давления и реле МКУ-48.

Исполнение прибора не является взрывозащищенным, однако при работе со взрывоопасными смесями, в случае негерметичности газовой линии в приборе, взрывоопасный газ не скапливается в последнем, а, перемешиваясь с продуваемым воздухом (или азотом), выходит наружу.

При прекращении или резком снижении количества продуваемого воздуха отключается не только питание нагревательного устройства, но и питание мостовой схемы прибора.

Для обеспечения постоянства расходов анализируемого и сравнительного газов служат специальные регуляторы расхода, смонтированные на панели подготовки газа (рис. 2) — регулирующий ротаметр *4* и мембранный регулятор расхода *2*. На этой же панели находятся два контрольных фильтра *1* и трехходовой кран *5*, служащий для отбора

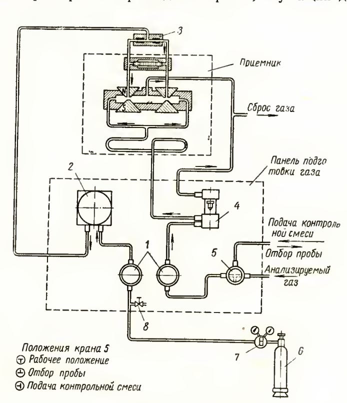


Рис. 2. Газовая схема газоанализатора МГК-3

1 — контрольные фильтры; *2* — мембранный регулятор расхода; *3* — дроссельное устройство; *4* — регулирующий ротаметр; *5* — кран трехходовой; *6* — баллон со сравнительным газом; *7* — редуктор баллонный; *8* — вентиль

проб и пропускания контрольных смесей. Расположенный на панели игольчатый вентиль *8* предназначен для проверки нуля прибора, когда в качестве контрольного газа пропускается сравнительный газ.

Для работы прибора, как уже говорилось, необходимо наличие сравнительного газа. Если сравнительный газ берется из баллона, то последний приходится менять не чаще одного раза в 2—2,5 месяца. В отдельных случаях в качестве сравнительного газа можно использовать воздух из сети сжатого воздуха.

Для обеспечения постоянства тока питания моста измерительной схемы служит специальный источник стабилизированного питания, помещенный в корпус электроблока. При изменении входного напряжения от 170 до 250 *в* на выходе источника питания колебания тока не превышают $\pm 0,5\%$.

В настоящее время прибор типа МГК-3 выпускается на пределы измерения 0—5; 0—10; 0—21; 0—50 и 15—45% O_2.

Основная погрешность прибора не превышает 5% от максимального значения шкалы.

Время начала реагирования составляет не более 20 *сек;* в зону погрешности показания входят не позднее чем через 1,5 *мин*; запаздывание показаний не превышает 2 *мин.* Потребляемая прибором мощность составляет 600 *ва.*

Прибор выпускается с электронным компенсатором любой модификации на 17 *мв.*

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kundt. „Regelungstechnik“. 1956. № 5. С. 117.

Л. С. ДВОРКИН

Центральное проектно-конструкторское бюро треста «Севзапмонтажавтоматика»

НОВЫЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР НА КИСЛОРОД ТИПА ТМГК-5М

Разработанный ЦПКБ треста «Севзапмонтажавтоматика» совместно с Институтом автоматики и телемеханики АН СССР газоанализатор на кислород типа ТМГК-5 [1] нашел широкое применение в цементной и других отраслях промышленности.

Опыт наладки и промышленной эксплуатации газоанализатора подтвердил его высокую надежность, позволил тщательно изучить его эксплуатационные и метрологические характеристики выявить недостатки в работе прибора.

К этим недостаткам относятся:

1) влияние эксплуатационных факторов на показания прибора, т. е. наличие дополнительных погрешностей;

2) ненадежность отдельных элементов схемы прибора;

3) трудность точной проверки шкалы прибора в производственных условиях.

Устранение этих недостатков явилось одной из задач при разработке нового прибора.

Одновременно была поставлена задача создания газоанализатора более универсального по своему назначению и с более широкими пределами измерения, пригодного для использования в различных отраслях промышленности.

Новый стационарный автоматический термомагнитный газоанализатор на кислород типа ТМГК-5М предназначен для непрерывного дистанционного определения процентного объемного содержания кислорода в отходящих газах различных теплотехнических установок.

Действие прибора основано на использовании известного явления термомагнитной конвекции *.

На показания прибора, кроме концентрации кислорода в анализируемой смеси, могут влиять окружающая температура, колебания на-

* См. статью Б. Б. Ершова, Д. М. Шейнина и М. К. Ярмак в настоящем сборнике.

напряжения питания, атмосферное давление, наличие неопределяемых компонентов, скорость прохождения газа через камеру, наклон прибора и другие факторы.

Для уменьшения или устранения влияния эксплуатационных факторов можно идти в основном по двум направлениям.

Во-первых, общую погрешность можно снижать путем уменьшения отдельных частных погрешностей. Для этого надо стабилизировать режимы работы приемника и схемы, т. е. напряжение питания, температуру камеры, расход газа через прибор и др.

Во-вторых, общую погрешность можно снижать за счет компенсации отдельных частных погрешностей путем применения компенсационного метода измерения, при котором в конструкции прибора используются две измерительные камеры с соответствующими мостами. Через одну камеру пропускается анализируемый газ, а через другую — воздух, содержащий 21% O_2, в качестве образцового газа. Так как э. д. с. обоих мостов будет почти одинаково зависеть от влияния эксплуатационных факторов, то, применяя схему деления, можно значительно уменьшить или исключить влияние указанных факторов.

Возможность использования всех преимуществ компенсационного метода в значительной мере зависит от качества чувствительных эле-

Характеристика	Тип газоанализатора	
	ТМГК-5	ТМГК-5М
Пределы измерения, % O_2	0÷5	0—3 0—5 0—10 0—15 0—21
Погрешность прибора в % от верхнего предела шкалы при следующих условиях:	2,5	2,0
температура окружающего воздуха, °С	+(10÷40)	+(10÷50)
давление окружающего воздуха, *мм* рт. ст.	760	735—785
расход через прибор, *см³/сек*: газа	3,7	4,0±0,4
воздуха	—	4,0±0,4
напряжение питания, *в*	220	220±10%
отклонение от вертикального положения, *L*°	0	±2
погрешность анализа градуировочной смеси, % (отн.)	±1	±1
Дополнительные погрешности в % от верхнего предела шкалы за счет отклонения от номинальных значений:		
напряжения питания на ±10%	±1,5	0
абсолютного давления газовой смеси на ±10 *мм* рт. ст.	±2,5	0
расхода газовой смеси через датчик на ±10%	±0,5	0
Динамические характеристики:		
запаздывание показаний, *сек*	<3	<3
постоянная времени, *сек*	<10	<10

ментов, в особенности от идентичности их тепловых и электрических характеристик. Однако получение идентичных чувствительных элементов представляет собой большие конструктивные и особенно технологические трудности, приводящие к значительной отбраковке их в процессе производства.

Таким образом, устранение влияния эксплуатационных факторов путем использования только компенсационного метода, при отсутствии взаимозаменяемых чувствительных элементов, является сложной задачей, так как для каждого прибора надо производить индивидуальную настройку, которая превращается в поиск неопределенного сочетания различных факторов, создающих минимальную погрешность.

Ясно, что такое решение нежелательно при серийном производстве приборов.

Поэтому при разработке нового газоанализатора ТМГК-5М для получения наибольшего эффекта без усложнения конструкции и технологии производства было принято компромиссное решение — в приборе, наряду с применением компенсационного метода, сохранена стабилизация некоторых режимных параметров.

Сравнительные технические характеристики газоанализаторов ТМГК-5М и ТМГК-5 приведены в таблице.

Конструкция чувствительных элементов и их расположение в измерительных камерах оставлены без изменения по сравнению с газоанализатором ТМГК-5 *, что обеспечило сохранение всех его преимуществ.

Каждый чувствительный элемент имеет два одинаковых нагревателя. Нагреватель представляет собою слюдяную пластинку, обмотанную 100 витками вольфрамовой проволоки диаметром 0,03 *мм*. Поверх обмотки наносится слой суспензии фторпласт-4.

* Авт. св. № 104001 от 8/III-57 г.

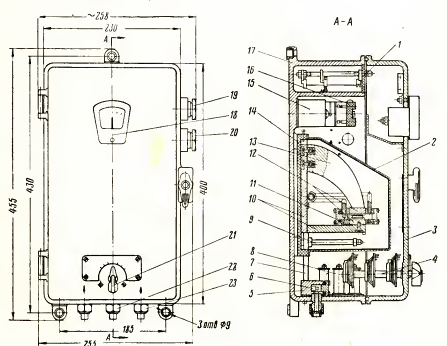


Рис. 1. Общий вид газоанализатора ТМГК-5М

Конструкция приемника представлена на рис. 1. В центральной части литого силуминового корпуса *17*, на плате *14* расположена магнитная система, состоящая из двух постоянных магнитов *13* из сплава «магнико», пластин магнитопровода *10* и четырех полюсных наконечников *12*, впаянных в корпус *11* газовой и воздушной камер. Там же расположены элементы термостатирующего устройства — два нагревателя *9* термостата и биметаллический терморегулятор.

Перечисленные элементы закрываются съемным латунным кожухом *2*, внутренняя поверхность которого покрыта слоем асбеста.

Температура в отсеке, ограниченном платой *14* и кожухом *2*, поддерживается термостатирующим устройством в пределах $60 \pm 2°$ С.

Над магнитной системой расположены элементы искрогасящей цепочки *15* (сопротивление и конденсатор), а также колодка с зажимами *16*, к которой через штуцеры *19* и *20* подводятся провода.

В нижней части корпуса расположены катушки постоянных сопротивлений *8* и штуцерная колодка *5*, связанная с воздушной и газовой камерами газопроводными трубками *7*. В штуцерную колодку впаяны два входных *23* и один выходной *22* штуцеры. В камере штуцерной колодки расположены два калиброванных дросселя *6*.

В специальном отсеке верхней части корпуса расположена камера *1*, в которой размещены реостаты R_4 и R_{10} и реохорды R_{13} и R_{14} (см. рис. 2).

К корпусу на петлях крепится литая крышка *3*, имеющая резиновое пыленепроницаемое уплотнение.

На крышке размещены контрольный прибор *18* типа М-132 с переключателем *4*, ручка *21* которого выведена на лицевую сторону крышки.

Принципиальная электрическая схема газоанализатора приведена на рис. 2.

Газовый (измерительный) мост состоит из четырех одинаковых

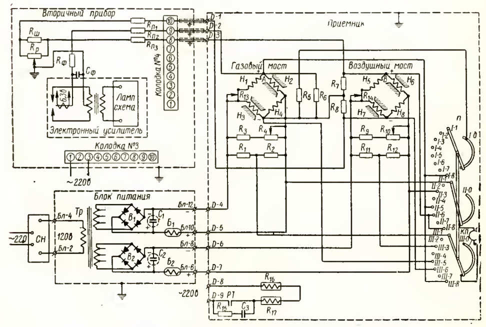


Рис. 2. Принципиальная электрическая схема газоанализатора

нагревателей H_1, H_2, H_3 и H_4, объединенных в два чувствительных элемента.

Воздушный (сравнительный) мост состоит из таких же четырех нагревателей $5_н$, $6_н$, $7_н$ и $8_н$.

Нагреватели $2_н$, $3_н$, $6_н$ и $7_н$ попарно расположены вблизи полюсов магнита своих камер и включены в противоположные плечи соответствующих мостов.

Постоянное стабилизированное напряжение от блока питания подается в приемник на два делителя напряжения.

Делитель газового моста состоит из двух сопротивлений — постоянного R_3 и переменного R_4, а делитель воздушного моста — из сопротивлений R_9 и R_{10}.

Реостаты R_4 и R_{10} служат для установки строго определенного напряжения питания газового и воздушного мостов. Реохорды R_{13} и R_{14} служат для уравновешивания газового и воздушного мостов.

Постоянное сопротивление R_6 является нагрузкой газового моста при нормальной работе. Сопротивление R_5 подключается к выходу газового моста при проверке воздушной точки шкалы прибора. Для каждого предела измерения газоанализатора изменяются только номинальные значения сопротивлений R_6 и R_5.

Напряжение неравновесия воздушного моста подается на реохорд $R_р$ вторичного прибора. Параллельно реохорду $R_р$ подключен делитель напряжения R_7 и R_8.

Падение напряжения на сопротивлении R_8 компенсирует падение напряжения на сопротивлении нерабочего участка реохорда и на сопротивлении соединительных проводов линии.

Последовательно включенные, через контакты биметаллического терморегулятора, нагреватели термостата R_{16} и R_{17} питаются напряжением от сети 220 *в*.

Сопротивление R_{15} и конденсатор C_3 образуют искрогасящую цепочку.

Для контроля напряжения питания воздушного и газового мостов, нулевых точек обоих мостов и воздушной точки шкалы газоанализатора служит контрольный прибор *КП* с переключателем *П* на восемь положений.

В качестве измерительного вторичного прибора применен автоматический электронный компенсатор, созданный на базе электронного моста. В компенсаторе используются, за исключением измерительной схемы, основные элементы моста — усилитель, реверсивный двигатель, реохорд и др.

Для питания всей схемы используется феррорезонансный стабилизатор напряжения СНЭ-120-0,1, напряжение с которого подается в блок питания на первичную обмотку трансформатора. Напряжение с обеих отдельных вторичных обмоток трансформатора выпрямляется и фильтруется. Выпрямленный ток в цепи каждой вторичной обмотки стабилизируется бареттором.

Прибор работает следующим образом. При прохождении воздуха через камеру на реохорд измерительного прибора подается напряжение неравновесия воздушного моста, пропорциональное содержанию кислорода в воздухе.

Напряжение неравновесия газового моста, пропорциональное содержанию кислорода в анализируемой газовой смеси, переменно.

Для определенного содержания кислорода в анализируемой смеси напряжение неравновесия газового моста будет уравновешено частью

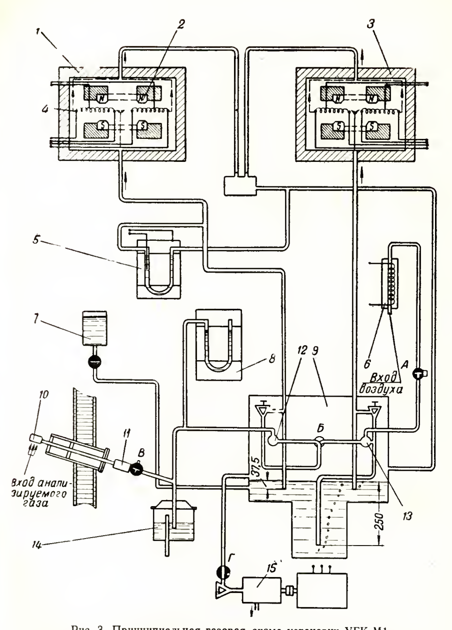


Рис. 3. Принципиальная газовая схема установки УГК-М1

1 — газовая камера; *2* — постоянный магнит; *3* — воздушная камера; *4* — чувствительный элемент; *5* — контактный дифманометр; *6* — кислородный фильтр; *7* — масляный бачок; *8* — дифманометр; *9* — газораспределитель; *10* — керамический фильтр; *11* — серистый фильтр; *12* — фильтр газа; *13* — фильтр воздуха; *14* — конденсационный сосуд; *15* — воздуходувка с электроприводом

напряжения неравновесия воздушного моста, снимаемого с движка реохорда R_p.

В случае изменения содержания кислорода в анализируемом газе напряжение неравновесия газового моста изменится, появится разность напряжений, которая поступит на вход электронного усилителя следящей системы измерительного прибора.

Следящая система будет перемещать движок реохорда до нового положения равновесия, т. е. пока новое значение напряжения неравновесия газового моста не скомпенсируется падением напряжения на другом участке реохорда.

Одновременно с движком перемещается стрелка по шкале, отградуированной в % O_2.

Применение такой схемы позволило резко снизить или совсем исключить дополнительные погрешности газоанализатора от влияния атмосферного давления, окружающей температуры, от колебаний напряжения питания и расхода газа и воздуха через приемник и др., в то время как на напряжения неравновесия газового и воздушного мостов в отдельности влияют все указанные факторы.

Кроме того, конструкция и схема газоанализатора позволяют контролировать его работу и производить градуировку в производственных условиях без использования специальных градуировочных газовых смесей, по двум точкам шкалы, соответствующим содержанию 0% O_2 и 21% O_2. Это значительно улучшает эксплуатационные показатели прибора.

Газоанализатор ТМГК-5М поставляется в основном в составе установки газового анализа на кислород типа УГК-1М или УГК-2М.

Установка УГК-1М отличается от УГК-2М только конструкцией побудителя расхода — в первой используется воздуходувка, а во второй — водяной эжектор.

В установку, кроме комплекта газоанализатора, входят газоотборное устройство с газораспределителем, кислородный фильтр, элементы контроля и сигнализации и др.

Элементы установки обеспечивают работу газоанализатора при следующих условиях в месте отбора газа:

температура газа — до + 500° С;
влажность газа — до 100 *г/м³*;
механические примеси — до 100 *г/м³*;
разрежение — до 100 *мм* вод. ст.;
агрессивные примеси:
сернистый газ (SO_2) — до 0,5% объемных.

Газовая схема установки УГК-1М приведена на рис. 3.

Газоотборное устройство с газораспределителем служит для непрерывного отбора, очистки, стабилизации расхода и подачи в газоанализатор анализируемого газа и воздуха.

Побудитель расхода создает в системе разрежение, обеспечивающее забор воздуха из атмосферы и отсос газа в месте отбора, прохождение их через все части газоотборного устройства и приемник газоанализатора.

Газ просасывается через керамический фильтр, очищается в сернистом фильтре и по газопроводной линии поступает в газораспределитель.

Стабилизирующие элементы газораспределителя поддерживают постоянство перепада давления на обеих камерах приемника газоанализатора.

Анализируемый газ и воздух проходят из газораспределителя через приемник с постоянным расходом, возвращаются в газораспределитель, а затем через побудитель расхода выбрасываются в атмосферу.

Для контроля за работой установки и сигнализации о неисправностях в ее состав входят специальные блоки — входной и контактный дифманометры, электронное реле, кислородный фильтр и др.

Все основные элементы установок УГК-1М и УГК-2М, за исключением газораспределителя и побудителя расхода, остались без принципиальных изменений по сравнению с установкой УГК [1]. В них внесены только некоторые конструктивные изменения, улучшающие их технологические и эксплуатационные показатели. В газораспределитель добавлены элементы, обеспечивающие стабилизацию расхода воздуха через приемник.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Дворкин, С. П. Михайлов. Термомагнитный газоанализатор на кислород ТМГК-5 и установка газового анализа УГК. — Изд. ВИНИТИ. № П-59-70/11. 1959.

И. Б. КАПЛУНОВ

Всесоюзный теплотехнический институт
им. Ф. Э. Дзержинского

МАГНИТНЫЙ КИСЛОРОДОМЕР МК-59

С развитием тепловых электрических станций возрастают требования к экономичности процесса сжигания топлива. В качестве средства контроля и регулирования процесса горения все чаще используется магнитный кислородомер, осуществляющий непрерывный газовый анализ среднего содержания свободного кислорода в топочных газах. Ниже дано описание разработанного во Всесоюзном теплотехническом институте им. Ф. Э. Дзержинского магнитного газоанализатора типа МК-59 и газоотборных устройств к нему типов ГУ-1 и СУГ. Указанный комплект может быть использован для целей контроля и автоматического регулирования.

ПРИЕМНИКИ ГАЗОАНАЛИЗАТОРА МК-59

Действие газоанализатора основано на принципе термомагнитной конвекции *.

Приемник газоанализатора имеет две идентичные камеры (рис. 1), рабочую *5* и компенсационную *1*, герметично отделенные друг от друга. Рабочая камера заполняется исследуемым газом, а компенсационная соединена с атмосферным воздухом. Газообмен в камерах осуществляется диффузионным путем, что способствует уменьшению влияния напора исследуемого газа на показания прибора и дает возможность получить необходимую постоянную времени прибора.

В каждой камере установлено по два чувствительных элемента *7*, выполненных из остеклованных железных нитей ∅ 0,1 *мм* и длиной 20 *мм*. Стеклянная оболочка придает необходимую жесткость чувствительному элементу и обеспечивает хорошую противокоррозионную защиту. Использование железной проволоки позволило получить необходимую крутизну характеристики прибора (*мв*/%O_2). В результате

* См. статью Б. Б. Ершова, Д. М. Шейнина и М. К. Ярмак в настоящем сборнике.

полной геометрической и магнитной симметрии каждой камеры относительно ее горизонтальной и вертикальной осей снижена погрешность прибора от изменения угла наклона и упрощена конструкция полюсных наконечников (они монолитны и не имеют ложных полюсов). В такой конструкции все чувствительные элементы являются рабочими, что дает возможность получить высокую чувствительность прибора.

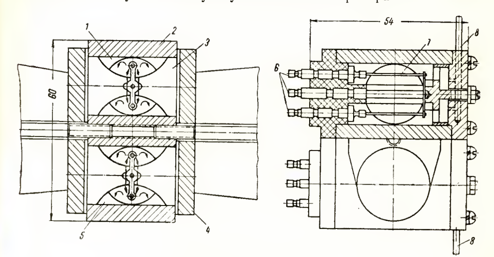


Рис. 1. Приемник магнитного кислородомера МК-59

1 — компенсационная камера; *2* — корпус камеры; *3* — полюсные наконечники; *4* — накладка; *5* — рабочая камера; *6* — выводы; *7* — чувствительные элементы; *8* — дроссель газовый

В воздушном зазоре полюсных наконечников с помощью постоянных магнитов создается неравномерное магнитное поле с максимальной индукцией 0,6—0,7 *вб/м*² (6000—7000 *гс*). Для уменьшения температурной погрешности приемника, последний помещен в так называемую «утеплительную камеру», температура в которой стабилизируется биметаллическим регулятором с точностью $\pm$ 1,5° С и поддерживается около 65—70° С.

На рис. 2 представлена электрическая схема газоанализатора.

Чувствительные элементы R_3 каждой из камер включены в схему моста. Измерительные диагонали мостов включены встречно. Питание мостов осуществляется переменным напряжением от стабилизатора типа СНЭ-120-0,1. Возможные колебания напряжения после стабилизатора не вызывают существенной погрешности, так как эти колебания оказывают равное влияние на рабочую и на компенсационную камеры.

Электрические сигналы с измерительных диагоналей мостов усиливаются по двум параллельным симметричным каналам. В качестве усилителя использована электронная лампа типа 6Н1П. Размещение усилительной лампы в корпусе приемника позволяет повысить уровень сигнала, передаваемого по кабелю к измерительному блоку, и исключить таким образом влияние возможных «наводок» в линии передачи. В качестве анодных нагрузок лампы 6Н1П служат два однотипных трансформатора, расположенных в измерительном блоке, включенных соответственно в каналы усиления рабочей и компенсационной камер. Вторичные обмотки указанных трансформаторов нагружены на активные сопротивления. Блочная компоновка электрических элементов прибора позволила разделить приемник и измерительный блок, связанные между собой кабелем.

В измерительном блоке, кроме вышеуказанных элементов, размещены: силовой трансформатор питания нагревателя приемника, силовой трансформатор, работающий на выпрямитель питания анодов усилительной лампы и имеющий обмотку питания индукционного датчика.

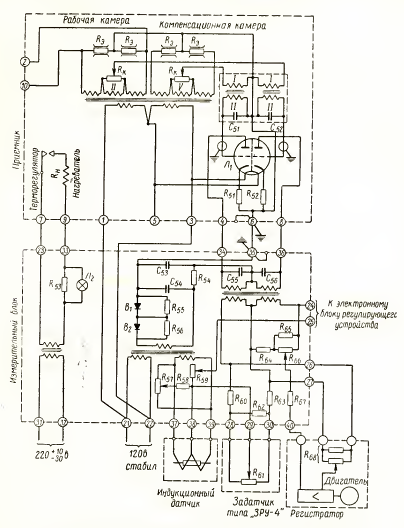


Рис. 2. Электрическая схема магнитного кислородомера МК-59

Последний включен по дифференциальной мостовой схеме. Индукционный датчик включается только в том случае, когда имеется необходимость ввести неравномерность в систему автоматического регулирования, работающей с газоанализатором МК-59.

С зажимов *24—25* измерительного блока снимается напряжение, пропорциональное разности сигналов от рабочей и компенсационной камер, просуммированных с импульсом от индукционного датчика (в случае его использования в схеме). Этот суммарный сигнал подается

на вход электронного блока регулирующего прибора. При оптимальном значении содержания свободного кислорода в топочных газах величина суммарного сигнала равна нулю; в это время регулирующий прибор не работает. При отклонении содержания кислорода от нормального на зажимах *24—25* появляется сигнал рассогласования определенного знака, заставляющий «сработать» регулятор и «привести» содержание кислорода к заданному значению. С помощью задатчика, включенного в измерительную схему канала компенсационной камеры, можно изменять задание регулятору.

Диапазон действия задатчика может быть изменен соответствующим подбором сопротивлений R_{60} и R_{63}. Цена деления задатчика устанавливается величиной сопротивления R_{62}.

В качестве измерительного (показывающего) прибора может быть использован любой автокомпенсатор, на реохорд которого подается напряжение с зажимов *26—27* измерительного блока (канал компенсационной камеры), а на усилитель — разность сигналов от каналов рабочей и компенсационной камер (зажим *40* и средняя точка реохорда).

Шкала показывающего прибора линейна в диапазоне измерений от 0,5 до 10% O_2.

ГАЗООТБОРНЫЕ УСТРОЙСТВА

Газоотборное устройство типа ГУ-1 (рис. 3) предназначено для отбора проб газа из газоходов паровых котлов или из байпасов, установленных между газоходами. Вода под давлением 1,5—2 *ати* поступает сначала во входной штуцер *6* газоотборного устройства, приводя

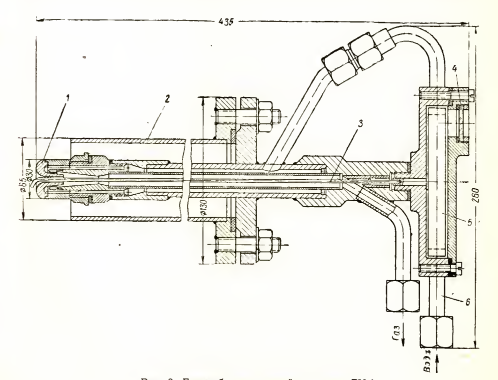


Рис. 3. Газоотборное устройство типа ГУ-1

1 — сопло эжектора; *2* — патрубок; *3* — механический очиститель; *4* — «глазок»; *5* — турбинка; *6* — входной штуцер

в движение турбинку *5*, и затем в коаксиальный водяной эжектор *1*, в котором происходит подсос отбираемой пробы газа и смешивание его с водой, транспортирующей газ к газоотделителю. Вращаемый турбинкой механический очиститель *3* устраняет загрязнение входного отверстия эжектора золой.

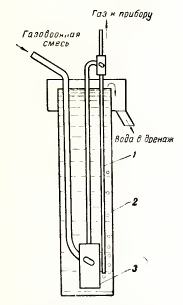


Рис. 4. Газоотделитель с повышенным напором газа

1 — регулятор напора; *2* — корпус; *3* — стакан газоотделителя

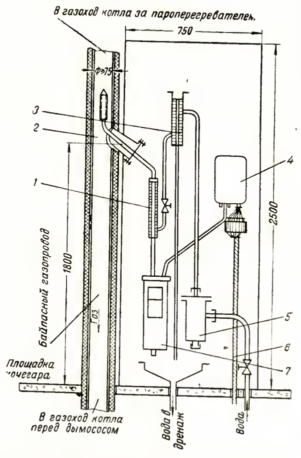


Рис. 5. Принципиальная схема установки газоотборного устройства типа СГУ с сухим отбором газа

1 — эжектор свободного слива; *2* — фильтр газоотборного устройства; *3* — стабилизатор напора; *4* — приемник магнитного кислородомера МК-59; *5* — фильтр водяной; *6* — кабель; *7* — бачок газоотделителя

В стакане газоотделителя центробежного типа (рис. 4) происходит отделение исследуемого газа от воды и его нагнетание в рабочую камеру приемника. С помощью трубки, опущенной под уровень воды, в корпусе производится стабилизация давления газа, подводимого к приемнику, и сброс излишка газа, не используемого в рабочей камере газоанализатора.

Газоотборное устройство типа СГУ (рис. 5) предназначено для отбора пробы газов из байпасов, установленных между газоходами котла, при температуре отбираемого газа до 400° С.

Эжектор свободного слива *1* засасывает газ через асбестовый фильтр *2*, транспортируя его к газоотделителю *7*, конструкция которого аналогична вышеописанной.

Динамические и эксплуатационные данные газоанализатора МК-59 вместе с газоотборным устройством позволяют рекомендовать его для использования в системах автоматического регулирования процессов горения.

Техническая характеристика газоанализатора МК-59

Приемник

Чувствительность, *мв*/% O_2	не менее 20
Нестабильность показаний, % O_2	не более $\pm 0,15$
Постоянная времени, *сек*	≈ 50
Запаздывание, *сек*	≈ 1
Допустимая окружающая температура, °C	$+10 \div +45$
Напряжения питания:	
стабилизированное, *в*	~120
нестабилизированное, *в*	~220
Сопротивление нагрузки, *ом*	25
Время разогрева, *ч*	$\approx 1,5$
Габаритные размеры, *мм*	$388 \times 242 \times 175$
Вес, *кг*	≈ 7

Газоотборное устройство

Температура отбираемого газа, °C	до 600
Разрежение в месте отбора газа, *мм* вод. ст.	до 300
Расход воды через газоотборное устройство, *см*^{3}/*сек*	до 60
Количество отбираемой пробы газа, *см*^{3}/*сек*	до 50

Прибор вместе с газоотборным устройством может быть рекомендован также для регистрации содержания свободного кислорода в отходящих газах топок паровых котлов.

Е. Т. АЛИТОВСКИЙ, М. Т. БОРОК

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ НА КИСЛОРОД

Присутствие микроконцентраций кислорода в газовой смеси оказывает, как известно, существенное влияние на результат технологического процесса в ряде отраслей современной промышленности.

В последние годы четко определились два основных метода, используемых при разработке автоматических газоанализаторов для измерения микроконцентраций кислорода. Это — фотоколориметрический метод, позволяющий создать газоанализаторы с порогом чувствительности измерений до 10^{-6}% по объему O_2 [1, 2], и электрохимический (гальванический) метод, позволяющий создавать газоанализаторы с порогом чувствительности до 10^{-5}% по объему O_2 [3—8].

Ввиду того что порог чувствительности 10^{-5}% O_2 достаточен для большинства измерений в промышленности, а конструкции гальванических газоанализаторов несравненно проще фотоколориметрических, гальванические газоанализаторы на кислород получили широкое распространение за рубежом (см. таблицу).

Приемник гальванического газоанализатора содержит ячейку (гальванический элемент), состоящую из двух разнородных электродов: обычно серебряного катода и свинцового анода с проложенной между ними пористой перегородкой, которая пропитана электролитом—раствором 5 н. KOH.

Действие гальванического газоанализатора основано на электрохимической реакции, протекающей в щелочном гальваническом элементе, когда анализируемая газовая смесь, омывающая полусмоченный катод элемента, содержит кислород.

Электрохимическая реакция сопровождается появлением тока во внешней цепи гальванического элемента, который, следовательно, является преобразователем генераторного типа. В этом состоит основное отличие газоанализаторов этого типа от относительно низко-

Фирма	Предел измерения, % по объему	Погрешность, % от верхнего предела измерения	Время запаздывания показаний, *мин*
«Д-р Тидиг и К°» (ФРГ)	0—0,1 0—0,01 0—0,002	±5 (корректировка чувствительности через 24 *ч*)	1,0
«Бекман» (США, ФРГ)	0—0,025 0—0,005 0—0,0025 0—0,0005	±5 (корректировка чувствительности через 24 *ч*)	2,0
«Монсанто» (США)	0—0,01	±5	3,5
«Энгельгард» (США) «Беккер-Герш» (США)	0—0,001	±5	2,0

чувствительных электрохимических деполяризационных газоанализаторов типа ДПГ*, в которых к электродам электрохимической ячейки приложено внешнее напряжение, а изменение тока в цепи определяется деполяризирующим действием кислорода, абсорбированного непосредственно электролитом.

Схема простейшей ячейки гальванического газоанализатора показана на рис. 1. Ячейка содержит гальванический элемент, состоящий из частично погруженной в электролит серебряной пластинки — катода и полностью погруженного в электролит свинцового анода, во внешнюю цепь которых включены нагрузочное сопротивление $R_н$ и милливольтметр *МВ*.

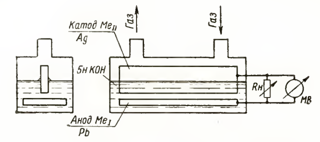


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки гальванического газоанализатора

Анализируемый газ проходит через ячейку над поверхностью электролита и омывает несмоченную поверхность катода. При этом содержащийся в газе кислород диффундирует по поверхности катода в электролит, переходя в ионную форму и вызывая возникновение электрохимического процесса.

* См. статью А. Н. Блаженновой в настоящем сборнике.

Гальванический элемент подобного рода имеет следующие поверхности раздела фаз: металл анода Me_I — электролит; металл катода Me_{II} — электролит; металл катода Me_{II} — газ. Каждой поверхности раздела фаз соответствуют свои вполне определенные значения потенциалов.

На разделе металл — газ имеет место адсорбционный скачок потенциала — $\varphi_{адс}$, который представляет собой результат суммирования электрических полей соответственно ориентированных полярных молекул кислорода. На границе металл — электролит устанавливается так называемый электродный потенциал — $\varphi_э$.

Алгебраическая сумма всех потенциалов для замкнутой цепи, как известно, равна нулю, следовательно,

$$\varphi_{адс} + \varphi_э + E = 0,$$

где E — э. д. с. гальванического элемента.

Анодный процесс в гальваническом элементе представляет собой переход металла электрода в раствор по схеме, которая для выбранного свинцового анода принимает вид

$$Pb + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2 + 2e.$$

В результате этого процесса появляется изменение анодного потенциала $\Delta\varphi_A$.

Катодный процесс представляет собой ассимиляцию появившихся в металле избыточных электронов деполяризатором, которым в данном случае является сам кислород.

На катоде электрохимической ячейки реакция восстановления адсорбированного кислорода протекает с образованием ионов гидроксила

$$2e + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \rightarrow 2OH^-,$$

вследствие чего появляется изменение катодного потенциала $\Delta\varphi_K$.

Общее изменение э. д. с. гальванического элемента является функцией изменения электродных потенциалов

$$\Delta E = f(\Delta\varphi_K, \Delta\varphi_A).$$

Для гальванических газоанализаторов на кислород система электродов должна быть подобрана так, чтобы при отсутствии деполяризатора (кислорода) интенсивность электродных процессов была бы минимальной. Кроме того, материал анода не должен разлагать воду в растворе электролита, т. е. не должен вызывать образование гидроксильной группы OH^-. Как показывает опыт, лучше всего отвечают этим требованиям упомянутые выше серебряный и свинцовый электроды.

Чувствительность гальванических газоанализаторов составляет приблизительно 4 *мка*/10^{-4}% O_2 в диапазоне измерения концентраций кислорода от нуля до сотых долей процента. В диапазоне более высоких концентраций кислорода чувствительность уменьшается (см. ниже).

Гальванические газоанализаторы, в которых проникновение кислорода в электролит происходит путем диффузии по поверхности полусмоченного катода, выпускаются главным образом фирмами Англии и США. Следует упомянуть также гальванические газоанализаторы типа «Элькофлюкс» выпускаемые фирмами ФРГ [3, 4]. В газоанализаторе «Элькофлюкс» проникновение кислорода в электролит гальванического

элемента, содержащего полностью погруженные электроды, происходит путем абсорбции кислорода непосредственно электролитом, что позволяет анализировать относительно большие концентрации кислорода.

Экспериментальное исследование показало, что гальванические элементы рассматриваемого типа с полупогруженным катодом имеют следующие основные характеристики.

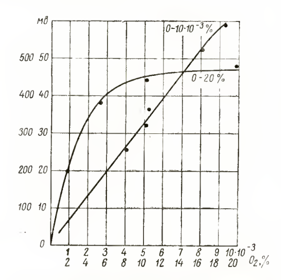


Рис. 2. Зависимость напряжения на электродах гальванического элемента от концентрации кислорода

Зависимость напряжения на электродах гальванического элемента от концентрации кислорода (рис. 2) линейна в интервале от нуля до $(2-5) \cdot 10^{-2}\%$ O_2. При дальнейшем увеличении концентрации кислорода указанная зависимость становится нелинейной, вследствие чего чувствительность прибора уменьшается, и при концентрациях кислорода порядка десятков процентов электрохимическая ячейка практически теряет свою чувствительность. Объясняется это, по-видимому, тем, что приращение тока при увеличении концентрации кислорода в газовой смеси лимитируется скоростью диффузии кислорода в электролит с образованием ионов OH^-.

Увеличение сопротивления нагрузки до 500—700 *ом* не вызывает изменения чувствительности гальванического элемента по току, но способствует, очевидно, увеличению чувствительности этого элемента по напряжению, снимаемому с нагрузочного сопротивления. Отмеченная особенность является следствием того, что увеличение нагрузки до указанного предела не препятствует полному протеканию электрохимической реакции при поглощении кислорода.

Чувствительность гальванического элемента зависит от геометрических размеров катода: с увеличением площади катода чувствительность в определенных пределах увеличивается; достаточно большая площадь катода обеспечивает порог чувствительности измерений концентрации кислорода до $5 \cdot 10^{-5}\%$ по объему.

Продолжительность непрерывной работы гальванического элемента с достаточной стабильностью его чувствительности при измерении кон-

центрации кислорода в пределах до $1 \cdot 10^{-3}\%$ составляет от 600 до 1000 часов. По истечении этого времени необходима промывка системы гальванического элемента. При более высоких концентрациях кислорода продолжительность непрерывной работы гальванического элемента соответственно уменьшается.

Время запаздывания гальванического элемента, определяемое в основном скоростью диффузии кислорода по катоду и скоростью электродных реакций, составляет около 3 *мин.* При этом увеличение нагрузочного сопротивления в цепи гальванического элемента вызывает, повидимому, добавочную поляризацию электродов, тормозящую электродные реакции и увеличивающую вследствие этого постоянную времени прибора. Поэтому в измерительных схемах гальванического газоанализатора целесообразно применять относительно низкоомные нагрузочные сопротивления.

Существенное влияние на чувствительность гальванического элемента оказывают температура и скорость омывающего катод анализируемого газа. В интервале 15—35° С температурный коэффициент чувствительности, отнесенный к средней температуре 25° С, имеет постоянное значение, равное 2,4%/1° С. Для ликвидации температурных изменений чувствительности можно либо термостатировать ячейку, либо воспользоваться методом температурной компенсации, заменив сопротивление нагрузки $R_н$ (рис. 1) термосопротивлением с заранее подобранным температурным коэффициентом.

При скоростях газа, превышающих 120—180 *мл/мин,* чувствительность электрохимической ячейки практически постоянна, в связи с чем значение рабочей скорости газа выбирается в этом диапазоне. При малых скоростях газа в приемнике чувствительность электрохимической ячейки падает, так как количество кислорода в газовой смеси оказывается недостаточным для обеспечения равновесного процесса поглощения кислорода в гальваническом элементе.

Ввиду того что чувствительность гальванического элемента с полупогруженным катодом зависит от уровня электролита, конструкция гальванических элементов, используемых в газоанализаторах, отличается от конструкции, схема которой показана на рис. 1.

На рис. 3 показана принципиальная схема приемника первого гальванического газоанализатора, разработанного СКБ аналитического приборостроения в 1959 г.

Гальванический элемент представляет собой патрон, состоящий из съемного свинцового стержня — анода, окруженного слоем пористого

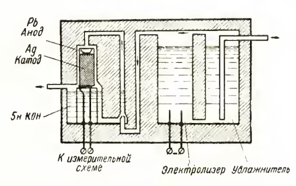


Рис. 3. Принципиальиая схема приемиика гальванического газоаиализатора типа ГЛ5101

стекла, на внешней части которого укреплен катод в виде серебряной сетки, омываемой анализируемым газом.

Приемник газоанализатора термостатирован.

До попадания в электрохимическую ячейку анализируемый газ барботирует через раствор электролита. Насыщение газа влагой исключает изменение концентрации электролита в ячейке и связанное с этим изменение чувствительности газоанализатора.

Проходя через систему гальванического элемента, анализируемый газ вызывает циркуляцию электролита через пористую перегородку, обеспечивая тем самым постоянное смачивание межэлектродного пространства.

В камере увлажнителя расположены контакты электролизера, используемого при поверке чувствительности газоанализатора. Поверка сводится к пропусканию через приемник не содержащего кислород газа с известной постоянной скоростью и к дозированию в газ кислорода по значению тока электролизера.

Напряжение на нагрузочном сопротивлении в цепи гальванического элемента измеряется электронным прибором типа ПСР-01.

Пределы измерения газоанализатора могут варьироваться от 0—0,02% O_2 до 0—0,005% O_2 (по объему). Время запаздывания показаний не превышает 3 *мин.*

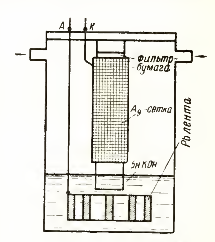


Рис. 4. Схема конструкции гальванического элемента

На рис. 4 показана схема конструкции гальванического элемента, использованная в одной из последних разработок опытного образца гальванического газоанализатора СКБ аналитического приборостроения АН СССР.

Основными частями гальванического элемента являются патрон, состоящий из механически соединенных между собой на пластмассовом основании серебряной сетки и фильтровальной бумаги, и полностью погруженный анод в виде свинцовой ленты.

Опыт показал, что полное погружение анода в электролит способствует увеличению стабильности работы гальванического газоанализатора, так как в этом случае создаются наиболее благоприятные условия для растворения в избытке щелочи (электролите) $Pb(OH)_2$, образующегося на аноде в процессе электрохимической реакции и «загрязняющего» поверхность анода.

В настоящее время опытные образцы гальванических газоанализаторов прошли лабораторные испытания и подготавливаются к эксплуатации в производственных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Brady. „Anal. Chem.". **20** (1948). 10. C. 1033.
2. L. Silverman, W. Bredshaw. „Anal. Chim. Acta". **14.** (1956) 6. C. 514.
3. W. Bartsch. „Sonderheft INTERKAMA". 1957. C. 59.
4. Dr. Thiedig and Co. Sauerstoff-Spurenanalysator „Elcoflux" nach Tödt/Teske. Berlin. So. 36. Проспект фирмы.
5. Проспект № 4016 фирмы «Бекман» (США и ФРГ). 1959.
6. R. Wall. „Ind. Eng. Chem.". **49** (1957) 9. C. 67A.
7. „ISA Proceedings". Июнь. А 1 57-3-4. 1957.
8. P. Hersch. „Instr. Practice". **11** (1957) 8. C. 817; 9. C. 937.

А. Н. БЛАЖЕННОВА

Опытно-конструкторское бюро автоматики (ОКБА) Государственного комитета Совета Министров СССР по химии

ДЕПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ НА КИСЛОРОД

Народное хозяйство СССР испытывает большую потребность в газоанализаторах для анализа кислорода в широком диапазоне пределов измерения: от 100% до миллионных долей и даже меньше. Для определения кислорода в количествах от 1% и даже от 0,1 и до 100% широкое применение нашел магнитный метод. Однако для меньших концентраций, особенно для миллионных долей, чувствительность магнитных газоанализаторов недостаточна. Для таких случаев необходимой чувствительностью обладает, по-видимому, только деполяризационный метод.

Преимуществом этого метода является также значительная его универсальность, т. е. возможность использования для определения кислорода в самых различных газах и газовых смесях — как горючих, так и инертных.

Сущность деполяризационного метода заключается в следующем: как известно, при наложении напряжения на два электрода, погруженных в электролит, сила тока в цепи электродов, в результате поляризации последних, быстро понижается — практически до нуля.

Если в электролит попадает кислород, он, диффундируя к катоду ячейки, частично деполяризует электрод, причем в цепи ячейки возникает ток $I_д$, называемый диффузионным, сила которого пропорциональна содержанию кислорода в электролите и определяется уравнением.

$$I_д = \frac{SDnFc}{\delta},$$

где S — поверхность электрода;

D — коэффициент диффузии;

c — концентрация кислорода в массе раствора;

F — число Фарадея;

n — валентность ионов кислорода;

δ — толщина диффузионного слоя.

Для уяснения излагаемого ниже материала следует внести некоторую ясность в терминологию.

Методы и приборы, основанные на измерении диффузионного тока, имеют четыре названия:

Первое — полярографический (основатель — Гейровский, Чехословакия, 1922). Снятием кривых «ток — напряжение» определяется сила диффузионного тока, характерная для данного вещества.

Второе — амперометрический. Название дано Кольтгофом (США, 1941), в основном применительно к титрованию, с индикацией точки перехода по изменению диффузионного тока. Термин принят многими авторами также и для приборов с непосредственным определением содержания вещества по диффузионному току.

Третье — гальванический. Термин использован Тедтом (Германия, 1942) применительно к приборам, служащим для определения по диффузионному току кислорода в жидкостях и газах.

Четвертое — деполяризационный — данный нами в 1941 г. приборам для определения по диффузионному току азотной кислоты, окислов азота и позже кислорода.

Представляется целесообразным оставить два термина: полярографический — для анализа снятием кривых «ток — напряжение» и деполяризационный — для анализов, при которых измеряется сила тока, возникающего при деполяризации поляризованных электродов.

Первые описания методов и аппаратуры макетного типа для деполяризационного определения кислорода начали встречаться в литературе в 30—40-х годах нашего столетия. За последнее же десятилетие этот метод вошел в практику газового анализа и получил промышленное оформление.

Первым известным нам деполяризационным газоанализатором на кислород является прибор Пари (Франция, 1933), выполненный на базе гальванического элемента с угольным и цинковым электродами. Наиболее известными последователями Пари были Кордаи и Марко (Австрия) и Джейкобсон (США).

Остановимся на приборе Джейкобсона.

Прибор состоит из сосуда емкостью около 20 *мл* со съемной крышкой, изготовленного из изолирующего материала. На крышке укреплены цинковый и угольный электроды. Последний представляет собой стержень из чистого угля, диаметром около 6 *мм*. По всей его длине проточена трубка диаметром около 1,5 *мм*, в которую поступает газ. Вся наружная часть угольного электрода, за исключением «окон», покрыта изолирующей эмалью. «Окна» представляют собою углубления, механически выбранные в угольном электроде таким образом, чтобы толщина угля в окне составляла около 0,15 *мм*. Окна выполнены так, что электролит слабо проникает в поры угля, тогда как газ очень легко проходит через них из внутренней трубки угольного электрода наружу.

В угольном электроде может быть от одного до четырех окон, в зависимости от предела измерения концентрации кислорода.

Так, электрод с четырьмя окнами предназначен для предела измерения до 5% кислорода и меньше. Двухоконный — для предела измерения 0—10% и однооконный — для предела 0—25%. Ток, получаемый во всех трех случаях, равен 100 *мка*, что позволяет пользоваться одним и тем же показывающим прибором для всех пределов измерения.

Хотя и предполагается, что электролит не должен попадать в уголь, он все же туда проникает. В результате изменяется площадь поверхности соприкосновения газа с углем, что вызывает уменьшение показаний прибора. Каждое окно электрода уменьшает выходной сигнал по току в течение первого дня до 20%; если затем производить ежедневную подрегулировку прибора, то за день он будет давать уменьшение показаний на 10%. Для уменьшения указанной отрицательной погрешности в электрическую схему прибора включен сухой элемент, при помощи которого путем подрегулировки можно снизить ежесуточное уменьшение показаний до 5%.

Для работы прибора необходимы источник газа с постоянным содержанием кислорода и источник для проверки нуля. Подрегулировка производится каждые 24 часа, после чего совпадение с химическим анализом сохраняется в течение нескольких часов. Электролит меняется раз в неделю. Электрод работает в течение 3—6 недель.

Пределы измерения прибора: 0—1; 0—5; 0—10 и 0—25% кислорода.

Другая разновидность гальванических приборов в основном разрабатывалась Ф. Тодтом. Им описан ряд приборов для определения кислорода не только в воде и газах, но также и в пиве, биологических жидкостях и т. п.

В настоящее время фирмой «Д-р Тидиг и К°» (ФРГ) выпускаются приборы Элькофлюкс для определения следов кислорода в газах. Это

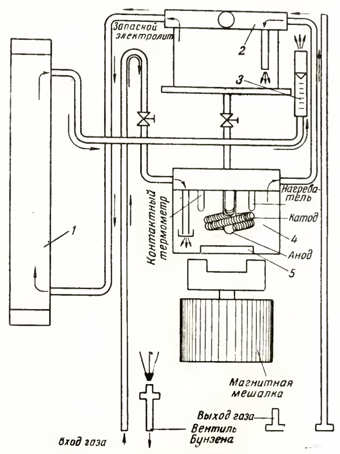


Рис. 1. Схема прибора «Элькофлюкс»

газоанализатор гальванического типа с электродами из свинца и серебра (рис. 1).

Приемник *4* прибора представляет собою сосуд из органического стекла с крышкой из нержавеющей стали. На крышке укреплены: навитый на массивную стеклянную спираль измерительный электрод — катод из серебряной проволоки, анод из свинца, нагреватель и контактный термометр устройства термостатирования. Штуцеры для входа и выхода газа также расположены на крышке приемника. Непосредственно под сосудом приемника расположена магнитная мешалка, приводящая во вращение подвижной железный стержень *5*, свободно лежащий на дне сосуда приемника. При помощи этого устройства достигается равномерное движение жидкости и хорошее распределение анализируемого газа в электролите.

Постепенная убыль электролита, происходящая вследствие уноса его газом, автоматически пополняется из сосуда *2* для запасного электролита. Осушитель *1* служит для осушки выходящего из ячейки газа, который оттуда направляется в ротаметр *3* для измерения расхода; последний должен быть равен 25 *л/ч*.

Все описанные узлы помещены в пыле- и брызгонепроницаемый корпус. В такой же корпус помещен электрический блок прибора, содержащий: сопротивления для подгонки предела измерения, схему подавления остаточного тока и электронную часть термостатирующего устройства.

Показания прибора записываются самопишущим прибором с точечной записью на 10 *мка*.

Прибор изготовляется на пределы измерения: 0—0,1%, 0—0,01% и 0—0,002% кислорода.

Показания прибора хорошо воспроизводятся в пределах $\pm$ 3% от измеряемого значения концентрации, но за сутки работы они могут уходить до 1%. Таким образом, точность показаний зависит от продолжительности промежутков между градуировками. При ежедневной градуировке погрешность прибора составляет около $\pm$ 3,5%; при еженедельной (после работы минимум в течение суток) — $\pm$ 5%.

Инерционность прибора характеризуется следующими данными: при расходе в 25 *л/ч* показания, равные 85% от измеряемого значения, достигаются через 1 *мин.*

Несколько иное направление в гальваническом определении кислорода выдвигает в последнее время П. Херш (Англия). Его основной задачей является определение миллионных и меньших долей кислорода. Он исходит из того соображения, что в системах с электродами, полностью погруженными в электролит, кислород достигает катода электрохимической ячейки лишь путем диффузии в растворенном состоянии; при этом сила диффузионного тока ограничивается медленностью этого процесса. Поэтому Херш предлагает использовать гальванический элемент с металлическим катодом, лишь частично соприкасающимся с электролитом; остальная его поверхность непосредственно омывается анализируемым газом. При этом на границе соприкосновения трех фаз происходит активное восстановление кислорода и при благоприятных условиях может восстановиться до 30% от всего поступающего кислорода.

С увеличением концентрации кислорода в анализируемом газе процент восстановленного кислорода уменьшается, в связи с чем понижается чувствительность прибора.

Херш описывает два варианта элементов: «мокрый» и «сухой». Рассмотрим последний, как более совершенный.

Так же как и Тодт, Херш применяет серебряный и свинцовый элементы. Они монтируются на стеклянной трубке (рис. 2) длиной около 10 *см*; сначала эта трубка обертывается свинцовой фольгой, сверх которой надевается трубка из пористой пластмассы. Последняя покрывается серебряной сеткой, закрепляемой несколькими витками серебряной проволоки. Элемент пропитывается в специальном устройстве 5н. раствором едкого калия.

Приготовленный таким образом элемент помещается в вертикальную газопроводящую трубку. Для пуска в работу элемент замыкается

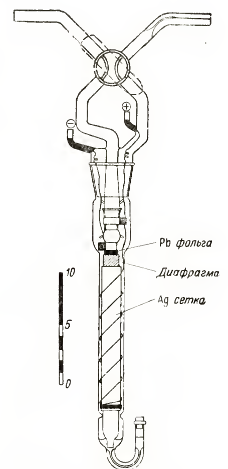


Рис. 2. «Сухая ячейка» Херша

на вторичный прибор через шунтирующее сопротивление. Приблизительно через час прибор считается готовым к работе. Если измерение производить непосредственно после градуировки, погрешность показаний может достигать 1%. Часто в течение первых дней работы чувствительность прибора растет; позднее она уменьшается, но редко более чем на 10%.

Чувствительность прибора очень высока — 3—5 *мка* на одну миллионную долю кислорода; 90% от конечного показания устанавливаются через 1,5 *мин.*

Температурный коэффициент прибора — около 2% на 1°С. Это должно быть учтено в тех случаях, когда прибор работает в условиях, отличных от температуры калибровки.

Элемент теряет чувствительность через 4—6 месяцев, в основном за счет коррозии электродов.

При применении в качестве показывающего прибора потенциометром на 10 *мв* прибор может работать в диапазоне концентраций 0—10 миллионных долей с постоянной, равной 0,2 миллионных долей на одно деление. С более чувствительным показывающим прибором можно определять концентрации в пределах 0—1 и даже 0—0,1 миллионных доли.

При концентрациях кислорода порядка 100 миллионных долей градуировочная кривая сильно отклоняется от прямой линии — чувствительность прибора понижается. На показания прибора влияют некоторые электрохимически активные газы и газы, реагирующие с серебром и раствором едкого калия.

При разработке деполяризационного газоанализатора на кислород в ОКБА сразу отказались от ячейки гальванического типа, так как в работе деполяризационного прибора существенное значение имеет постоянство потенциала, которое значительно труднее получить при работе с электродами из неблагородных металлов.

Ранее для деполяризационного определения азотной кислоты и окислов азота нами была разработана ячейка с электродами из одного и того же благородного металла — платины. Различие между электродами заключалось лишь в размерах их поверхности; последнее исключало на аноде реакцию, обратную катодной. Питание такой ячейки осуществлялось от внешнего стабилизированного напряжения.

В газоанализаторе на кислород в качестве материала для электродов применено золото. Это сделано по следующим основным причинам: во-первых, потому что водородное перенапряжение на золоте больше, чем на платине; во-вторых, потому что, по нашим наблюдениям, подтвержденным также рядом авторов, на золоте поляризационное равновесие устанавливается быстрее, чем на платине; в-третьих, — в связи с возможностью возникновения на платине каталитической реакции между кислородом и водородом при определении кислорода в газах, содержащих водород.

В настоящее время ОКБА выпускает деполяризационный газоанализатор на кислород типа ДПГ5-52 с пределом измерения 0—1% кислорода. Подготовляется выпуск несколько модифицированного прибора типа ДПГ5А-52. От предыдущего он отличается новой конструкцией чувствительного элемента, обеспечивающей лучшую механическую прочность последнего и меньшее время запаздывания прибора, а также отсутствием мембранного регулятора расхода, наличие которого удорожало прибор усложняло его эксплуатацию.

Прибор ДПГ5А-52 состоит из трех блоков: приемника, блока питания и показывающего прибора.

Приемник выполнен в виде цельного блока из органического стекла и помещен в пылебрызгонепроницаемый корпус.

Основным узлом приемника (рис. 3) является чувствительный элемент, состоящий из двух золотых электродов. Из них катодом является гофрированный цилиндрик из золотой фольги, а анодом — золотая проволока, намотанная на горизонтальный стерженек, расположенный над измерительным электродом. Оба электрода монтированы на общем стержне *4* из фторопласта.

Электроды помещены в центральную трубку *6* абсорбера, заполненную электролитом — 1 н. раствор от сернокислого натрия.

Через входной штуцер, расположенный на задней стенке приемника, газ поступает в контрольный ватный фильтр *1*, а из него через диафрагму *2*, служащую для ограничения расхода,— в абсорбционную часть приемника. Входя в нижнюю часть абсорбера, газ захватывает с собой раствор и вместе с ним поднимается по змеевику, причем кислород растворяется в электролите в количестве, равновесном с его содержанием в анализируемом газе. В верхней части абсорбера газ отделяет-

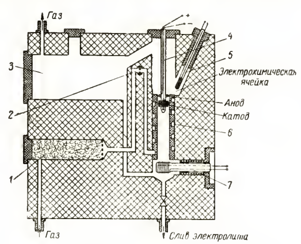


Рис. 3. Приемник газоанализатора ДПГ5А-52

ся от жидкости и через резервуар *3* для запасного электролита направляется в выходной штуцер. Отделившийся от газа электролит перетекает во внутреннюю трубку абсорбера, омывает электроды и спускается в нижний резервуар, чтобы вступить в дальнейшую циркуляцию. Потеря электролита в результате уноса его газом пополняется из запасного резервуара. Раствор заменяется через 10—20 дней, в зависимости от степени загрязнения и влажности газа.

Прибор обладает значительным температурным коэффициентом. Поэтому электролит термостатирован при помощи устройства, состоящего из нагревателя *7*, контактного термометра *5* и электронного реле, расположенного в блоке питания прибора.

Электронное реле и схема приемника питаются от общего трансформатора, на вход которого подается переменный ток напряжением 220 *в*. Питание приемника осуществляется выпрямленным стабилизированным напряжением.

В качестве показывающего прибора газоанализатора обычно поставляется электронный компенсатор типа ЭПД-12 или ЭПД-32, но это не исключает возможности применения и других типов электронных компенсаторов.

Прибор ДПГ5А-52 выпускается для нормального ряда пределов измерения, начиная от 0—0,1% и до 0—10% кислорода.

Погрешность прибора составляет ± 10% от верхнего предела шкалы, причем в первые сутки после пуска она может быть завышенной во второй половине шкалы. При нормальных условиях прибор длительно работает, не требуя перекалибровки.

Время начала реагирования ДПГ5А-52 — около 20 *сек*. Показания достигают зоны погрешности примерно через 1 *мин*.

Чувствительность прибора — 80 *мка* на 1% кислорода.

В результате сравнения трех типов деполяризационных приборов можно констатировать, что газоанализатор типа ДПГ отличается более устойчивой работой. Существенным его недостатком по сравнению с двумя другими газоанализаторами является меньшая чувствительность. Это, однако, не органическое свойство прибора: чувствительность может быть увеличена конструктивно, в первую очередь увеличением катода. Настоящая конструкция ячейки рассчитана для предела измерения 0—1% кислорода и имеет поверхность в 20 раз меньшую, чем в приборе Элькофлюкс.

Газоанализатор ДПГ5-52, так же как и остальные описанные деполяризационные газоанализаторы на кислород, оставляют желать еще многого с точки зрения их промышленной эксплуатации, причем главным их недостатком является большая чувствительность к загрязнениям. Поэтому в ОКБА ведутся работы над созданием нового деполяризационного газоанализатора — менее чувствительного к загрязнениям, с погрешностью не превышающей $\pm$ 5%, с постоянной времени около 30 *сек* и взрывобезопасного.

Н. К. ФИЛАТОВА

Опытно-конструкторское бюро автоматики (ОКБА)
Государственного комитета Совета Министров СССР
по химии

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР НА СЕРНИСТЫЙ АНГИДРИД ТИПА ЭХГ-5

Электрохимический стационарный автоматический газоанализатор типа ЭХГ-5 предназначен для непрерывного определения малых концентраций сернистого ангидрида в газовых смесях.

В приборе используется известный в аналитической химии метод кулонометрического титрования, несколько видоизмененный применительно к условиям непрерывного автоматического анализа.

Кулонометрическое титрование отличается от обычного тем, что подача реагента в анализируемый раствор производится не в виде титрованного раствора, а в виде электролитически выделяемого из раствора вещества. Электролитическое выделение веществ при кулонометрическом титровании носит название генерации и подчиняется закону Фарадея. Индикация конечной точки титрования чаще всего производится по величине pH, или по окислительно-восстановительному потенциалу, или, наконец, колориметрическим методом.

Концентрация анализируемого вещества при кулонометрическом титровании определяется количеством электричества, израсходованного на генерацию реагента, потребного на реакцию с анализируемым веществом. Определение количества электричества производится непосредственно кулонометрами или точным измерением величины тока и продолжительности электролиза.

Имеется достаточно обширная литература по кулонометрическому титрованию, получившему развитие за последнее десятилетие. Однако в литературе рассматриваются в основном лабораторные методы анализа отдельных проб веществ; значительно менее освещены методы и приборы для непрерывного автоматического анализа и, в частности, анализа газов.

Наибольший интерес представляют описанные американскими авторами автоматические кулонометрические приборы для определения иприта и для анализа газообразных соединений серы. Последние под наименованием «тайтрилог» выпускается в США фирмой «Консолидей-

тид Илектродайнэмикс Корпорейшн». В этом приборе окисление анализируемых соединений осуществляется генерированным бромом, а автоматическое управление током электролиза производится по разности потенциалов на измерительных электродах. Конструкция ячейки прибора обеспечивает непрерывную очистку абсорбирующего раствора от продуктов реакции и избытка генерируемого реагента путем фильтрации жидкости через слой древесного угля.

Принцип работы прибора ЭХГ-5 состоит в том, что сернистый ангидрид окисляется йодом, генерируемым из водного раствора йодистого калия. Выделение йода производится в количествах, эквивалентных количеству SO_2, поступающего в приемник в единицу времени, что обеспечивается автоматическим регулированием тока электролиза. Ток регулируется по окислительно-восстановительному потенциалу платинового индикаторного электрода, помещенного в раствор. При постоянном расходе газовой смеси через прибор ток электролиза пропорционален концентрации сернистого ангидрида.

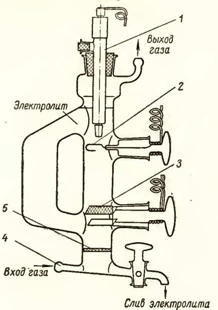


Рис. 1. Приемник (двухкамерная ячейка) газоанализатора ЭХГ-5

Процесс титрования осуществляется в двухкамерной стеклянной ячейке (рис. 1), являющейся приемником прибора. В ячейку заливается 1,5%-ный водный раствор йодистого калия, подкисленный серной кислотой.

В нижней части ячейки находятся платиновые электроды цепи электролиза, причем верхний *3* является анодом и именуется генераторным электродом. В верхней части помещены индикаторный платиновый электрод *2* и вспомогательный каломельный электрод *1*, образующие совместно пару измерительных электродов.

Анализируемая газовая смесь поступает по трубке *4* и барботирует в раствор через стеклянный фильтр *5*. Содержащийся в смеси сернистый ангидрид абсорбируется раствором и окисляется йодом.

Наличие пузырьков газа в рабочей камере создает разность плотностей жидкостей в двух камерах, в результате чего раствор циркулирует в ячейке и выравнивается его состав.

Индикаторный электрод является чувствительным элементом прибора, реагирующим на изменение содержания йода в растворе. Изменение потенциала индикаторного электрода, измеренное в виде разности потенциалов измерительных электродов в зависимости от содержания йода в электролите, характеризуется кривой, представленной на рис. 2.

Как видно из блок-схемы газоанализатора, представленной на рис. 3, прибор работает следующим образом. На измерительные электроды задается опорное напряжение (противоэлектродвижущая сила). Оптимальная, экспериментально найденная, величина этого напряжения соответствует точке *Б* на кривой рис. 2.

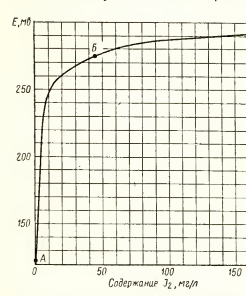


Рис. 2. Зависимость разности потенциалов измерительных электродов от содержания йода в растворе

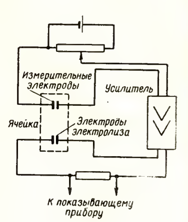


Рис. 3. Блок-схема газоанализатора ЭХГ-5

При изменении содержания SO_2 в газе и соответственно содержания йода в растворе изменяется разность потенциалов измерительных электродов, и на вход электронного усилителя поступает сигнал, равный разности между заданным опорным напряжением и разностью потенциалов измерительных электродов. В зависимости от величины и направления этого сигнала изменяется напряжение постоянного тока на выходе усилителя, которое подается на электроды цепи электролиза. Соответственно автоматически изменяется ток электролиза, а следовательно, и количество генерируемого йода, потребного на реакцию с SO_2.

Вышеописанный кулонометрический метод определения SO_2, при котором изменение содержания йода в рабочем растворе компенсируется повышением или понижением тока генерации, предложен М. М. Файнбергом и назван методом электрохимической компенсации.

При титровании SO_2 в ячейке по рис. 1 сернистый ангидрид окисляется йодом с образованием серной и йодистоводородной кислот; на аноде происходит электрохимическое окисление йода с выделением его в раствор; на катоде образуется гидрат окиси калия и выделяется водород; гидрат окиси калия взаимодействует с йодистоводородной кислотой, образуя исходный продукт электролиза — йодистый калий. Таким образом, при работе прибора изменения в составе электролита сводятся

к накоплению серной кислоты и некоторому повышению концентрации йодистого калия за счет расходования воды на образование водорода и серной кислоты.

При работе прибора напряжение на входе усилителя изменяется в пределах от нуля до десятых долей милливольта во всем диапазоне измеряемых концентраций SO_2. В этих условиях измерительные электроды работают практически без потребления тока и поляризация их не наблюдается.

Для обеспечения полноты реакции окисления SO_2 иодом, титрование его, как видно из кривой на рис. 2, ведется при наличии в ячейке небольшого избытка иода. В этих же целях генераторный электрод (анод цепи электролиза) расположен в нижней части ячейки и выполнен из платиновой сетки, с которой вымывание йода в раствор происходит более равномерно, чем с электрода (катода цепи электролиза), изготовленного из платиновой жести. Индикаторный платиновый электрод, фиксирующий содержание йода в «отработанном» растворе, расположен в верхней части камеры, на выходе пузырьков балластного газа из жидкости.

Если размещение индикаторного и генераторного электродов задаются и определяются условиями проведения анализа, то размещение каломельного электрода измерительной электродной пары и катода цепи электролиза, а также выбор расстояния между обеими парами электродов в данной ячейке произведены с учетом влияния электрического поля цепи электролиза через электролит на цепь измерительных электродов. Это влияние сводится к отклонению измеряемой наблюдаемой разности потенциалов измерительных электродов от действительного его значения.

Как показал опыт работы, это влияние может быть очень велико, и с ним необходимо считаться при разработке кулонометрических анализаторов (особенно в тех случаях, когда ток электролиза достигает десятков миллиампер). Достаточно сказать, что если анод и катод в ячейке поменять местами, то прибор работать не будет.

Шкала газоанализатора рассчитывается по уравнению, вытекающему из закона Фарадея

$$C = \frac{I}{KW},$$

где C — концентрация газа в % (объемн.);

I — ток электролиза, *ма;*

W — расход газа, *л/ч*;

K — постоянный коэффициент, учитывающий весовые и объемные соотношения реагирующих веществ (т. е. SO_2 и J_2), электрохимический эквивалент йода и размерность величин, входящих в данное уравнение.

При выводе данного уравнения мы исходим из того, что электрохимическое окисление йода идет со 100% выходом по току, так как при принятых составе электролита анодных потенциалах и плотностях тока протекание вторичных реакций не имеет места.

Ток электролиза измеряется стандартным электронным компенсатором по падению напряжения на образцовом сопротивлении. Величина сопротивления определяется пределом измерения газоанализатора (максимальным током электролиза) и пределом измерения (в милливольтах) показывающего прибора.

УСТРОЙСТВО ПРИБОРА ЭХГ-5

Прибор состоит из:

а) приемника, включающего электрохимическую ячейку, мембранный регулятор расхода и ловушку, размещенные в металлическом корпусе;

б) электроблока, основное назначение которого заключается в пропорциональном усилении напряжения измерительных электродов до значения, необходимого для управления током электролиза.

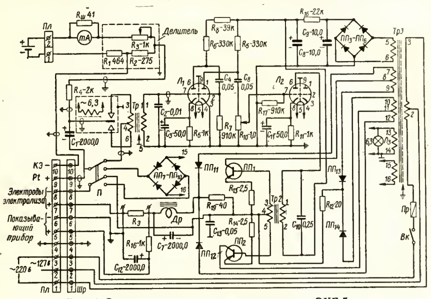


Рис. 4. Электрическая схема газоанализатора ЭХГ-5

Как видно из электрической схемы прибора (рис. 3 и 4), сигналом, поступающим на вход усилителя, является разность между э. д. с. измерительных электродов и опорным напряжением, снимаемым с делителя. Делитель состоит из трех сопротивлений R_1, R_2 R_3 и питается от сухой батареи. Для контроля тока в делителе включен миллиамперметр. Сигнал после делителя поступает в преобразовательный каскад, состоящий из вибропреобразователя и входного трансформатора *Тр1* и предназначенный для преобразования напряжения постоянного тока в переменный ток.

Дальнейшее усиление напряжения осуществляется трехкаскадным усилителем переменного тока, смонтированным на двух двойных триодах $Л_1$ и $Л_2$. Питание усилителя осуществляется от выпрямителя, собранного по двухполупериодной мостовой схеме на четырех германиевых диодах ДГ-Ц27 ($ПП_3 — ПП_6$). Анодной нагрузкой третьего каскада служит выходной трансформатор *Тр2*.

Усиленное напряжение со вторичной обмотки трансформатора *Тр2* поступает на фазочувствительный каскад. Последний собран на двух полупроводниковых триодах П-4 ($ПП_1$ и $ПП_2$), четырех германиевых диодах *ДГ-Ц22* ($ПП_{11}$ и $ПП_{14}$) и двух обмотках питания силового трансформатора *Тр1* (*7—9* и *10—12*). Этот каскад служит для преобразования сигнала переменного тока, полученного с усилителя напряжения, в переменный ток, пропорциональный напряжению сигнала, а также для усиления сигнала по мощности.

При нормальной работе прибора разность потенциалов измерительных электродов поддерживается несколько меньшей напряжения, снимаемого с делителя. В этом случае фаза напряжения сигнала совпадает с фазой напряжения питания триодов, и в цепи электролиза (коллектора триода) протекает постоянный ток. При обратной полярности сигнала на входе в усилитель напряжение сигнала и напряжение питания триодов находятся в противофазе, и ток в цепи электролиза отсутствует (нерабочий режим).

В цепь электролиза последовательно включено сопротивление R_9, падение напряжения с которого снимается на вход показывающего прибора. Для фильтрации переменной составляющей в цепь электролиза включен фильтр, состоящий из дросселя *Др* и конденсатора C_7. Для сглаживания флюктуаций тока и повышения устойчивости записи прибора служит фильтр, состоящий из сопротивления R_{16} и конденсатора C_{12}.

В схеме прибора предусмотрено выпрямительное устройство для периодического проведения анодной обработки измерительного электрода, состоящее из выпрямителя, собранного на диодах ДГ-Ц22 ($ПП_7$—$ПП_{10}$), и переключателя *П*.

Все детали и узлы схемы размещены на панели корпуса электроблока.

В комплект поставки газоанализатора входит показывающий прибор — стандартный ионный компенсатор — и газопросасывающее устройство (обычно воздушный эжектор).

Для контроля SO_2 в газах на выходе из контактного аппарата при производстве серной кислоты прибор комплектуется ловушкой и очистным устройством, предназначенным для очистки газовой смеси от серного ангидрида. В качестве очистного устройства используется колонка, изготовленная из стали ЭИ-629 и заполненная сухой поваренной солью.

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИБОРА ЭХГ-5

Из приведенного выше уравнения следует, что основными параметрами, определяющими точность показаний прибора, являются: постоянство расхода газовой смеси и строгое соответствие тока электролиза расчетным значениям на каждой отметке шкалы во всем диапазоне измерений. Таким образом, основная погрешность прибора зависит от точности настройки регулятора расхода газа, введенного в схему газоанализатора, точности изготовления образцового сопротивления и точности показывающего прибора.

Точность показаний газоанализатора, работающего по принятой схеме, практически не зависит от точности измерения окислительно-восстановительного потенциала, так как измерительные электроды включены в цепь, выполняющую функции нулевого прибора в измерениях, осуществляемых компенсационным методом. При проведении процесса титрования отклонения разности потенциалов от заданного значения (по кривой рис. 2) могут вызвать лишь динамические погрешности прибора, т. е. изменение показаний его в переходном режиме, причем величина этих изменений будет зависеть от скорости изменения разности потенциалов электродов. Однако смещение выбранной точки на более пологий или более крутой участок кривой может сказываться на работе прибора либо в направлении снижения его чувствительности (при переходе в зону более пологого участка кривой, вверх от точки *Б*), либо в направлении снижения устойчивости работы (в условиях сдвига к эквивалентной точке).

Такие изменения в режиме работы прибора имеют место при изменении кислотности и температуры электролита. Так, установлено, что с повышением температуры раствора рабочая точка кривой смещается в зону повышенной чувствительности, а с ростом кислотности она перемещается на более пологий участок кривой, т. е. в зону пониженной чувствительности.

Изменение режима работы прибора с ростом кислотности вызывает необходимость периодической смены электролита в ячейке. Частота смены электролита зависит от концентрации анализируемого газа и лежит в пределах от 3 до 14 суток.

Газоанализатор ЭХГ-5 выпускается на пределы измерения 0—0,5% и 0—0,1% SO_2 (объемн.).

Основная погрешность показания прибора не превышает $\pm$ 5% от верхнего предела шкалы.

Время начала реагирования газоанализатора (без учета запаздывания за счет газоподводящей линии и очистных устройств) не превышает 1 *мин*, а время установления показаний — 3 *мин*.

Питание прибора осуществляется от сети переменного тока напряжением 220 или 127 *в*. Температура помещения, в котором установлен газоанализатор, может находиться в пределах от + 10 до + 40° С.

Прибор является избирательным по отношению к SO_2 при работе на газовых смесях, не содержащих веществ, обладающих окислительными или восстановительными свойствами, т. е. примесей, мешающих йодометрическим определениям.

Газоанализатор ЭХГ-5 может быть использован для анализа малых концентраций сернистого ангидрида в различных газовых смесях, в частности, в газах после контактирования в производстве серной кислоты (о которых говорилось выше).

Прибор можно применить и для анализа SO_2 в выхлопных газах (после абсорбции) контактного производства серной кислоты при условии разработки устройства для очистки анализируемой газовой смеси от тумана серной кислоты; для контроля SO_2 в выхлопных газах производств солей сульфитного ряда (бисульфит, тиосульфат натрия), в производствах бумажной промышленности и т. д. Прибор может быть также применен для контроля работы сероулавливающих установок ТЭЦ, предназначенных для извлечения и утилизации серы из топочных газов котельных электростанций.

При соответствующей доработке пределы измерения прибора могут быть снижены, что сделает возможным использование его для анализа токсических концентраций SO_2 в воздухе производственных помещений, а также для анализа токсических концентраций других серосодержащих газов, таких, как сероводород, сероуглерод, сероокись углерода и других, образующих сернистый ангидрид при сгорании (в этом случае необходимо снабдить прибор узлом дожигания).

Расширение пределов измерения прибора в сторону больших концентраций практически невозможно, так как в режиме работы газоанализатора на концентрации SO_2 порядка 0,5% величина анодного потенциала, соответствующая максимальному току электролиза, равному 114 *ма*, уже близка к потенциалу анодного растворения платины, и дальнейшее повышение тока электролиза повлечет за собой растворение платинового электрода.

Увеличивать пределы измерения прибора за счет уменьшения расхода газовой смеси невозможно, так как при расходе меньше чем 10 *л/ч* ухудшается перемешивание электролита, вследствие чего нормальная работа прибора заметно нарушается.

Применение газоанализатора ЭХГ-5 для анализа больших концентраций SO_2 станет возможным после окончания ведущейся в ОКБА разработки специальных устройств для разбавления анализируемых смесей воздухом в точно заданном соотношении — так называемых регуляторов соотношения газов. При укомплектовании газоанализатора указанным устройством прибор может быть использован для контроля работы сероулавливающих установок на агломерационных фабриках металлургических заводов, где содержание SO_2 достигает 1—1,5%. Такой прибор необходим сернокислотной промышленности для контроля работы контактных систем на получение бисульфита.

Газоанализатор может быть использован также для контроля сернистого ангидрида в отходящих газах металлургических производств и т. д.

При соответствующей доработке прибора ЭХГ-5 (без существенной конструктивной переделки) с его помощью можно анализировать сероводород в горючих газах (когда селективное сжигание SO_2 представляет трудности), ацетилен, этилен и другие, окисляемые йодом вещества, при условии, что продукты реакции растворимы в воде.

С переходом на ячейку с фильтрующимся электролитом возможно анализировать не только восстановители, но и окислители.

При разработке проточной ячейки с внешней генерацией реагента, позволяющей генерировать в раствор наряду с йодом и бромом также H^+ и OH^-, станет возможным анализ и газов, и жидкостей, т. е. практически всех веществ, определяемых йодометрическим и ацидиметрическим способами.

Таким образом, метод электрохимической компенсации обладающий, как и все компенсационные методы, повышенной точностью и чувствительностью и пригодный для определения микроконцентраций многих веществ, является перспективным и должен получить широкое развитие в аналитическом приборостроении.

Э. В. КАСАТКИН

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

АВТОМАТИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ (ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ) МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЗОНА В ГАЗОВОМ ПОТОКЕ

Большинство описанных в литературе методов анализа концентрации озона основано на использовании его химических, окислительных свойств. Чаще всего для анализа применяют реакцию окисления озоном раствора йодистого калия с последующим определением выделившегося йода [1, 2]

$$O_3 + 2KJ + H_2O \rightarrow J_2 + O_2 + 2KOH.$$

Для анализа выделившегося йода предложены и электрохимические методы [3, 4]. Эти методы чувствительны, но не могут быть использованы как непрерывные, так как в растворе накапливается щелочь а в щелочной среде меняется стехиометрия реакции

$$O_3 + KJ \rightarrow KJO_3.$$

Кроме того, количество выделившегося йода зависит не только от концентрации прошедшего озона, но также и от объема газа. Таким образом, необходимо одновременно с измерением концентраций определять объем газа, взятого на анализ, или скорость его подачи, т. е. одновременно фиксировать второй параметр.

Предложены также методы определения концентрации озона, основанные на использовании способности озона поглощать свет [5, 6, 7]. Здесь для определения концентрации не требуется определять второй параметр, но зато в анализе участвует единовременно значительное количество газа, так как необходимо создавать порядочный слой озона. Кроме того, требуется очень хорошая стабилизация источника света, из-за чего установка получается достаточно сложной.

Для анализа потока газовых смесей, содержащих озон (O_3+O_2+N_2), где концентрация озона менялась от 0,05% до 30% (объемных), в 1957 г. в лаборатории электрохимии Института им. Л. Я. Карпова

был разработан метод амперометрического определения концентрации озона в газовом потоке. С помощью этого метода удалось наладить непрерывное автоматическое определение концентрации озона даже при малой скорости потока газа (1 *л/ч* и выше) [8].

Этот метод основан на использовании окисляющих свойств озона и электрохимических свойств платины.

При исследовании поведения платинового электрода в насыщенном озоном электролите было выяснено, что имеется возможность полярографически определять концентрацию озона, растворенного в электролите [9]. При погружении платины в раствор серной кислоты, насыщенный озоном, она принимает потенциал +1,68 *в* *. На поверхности платинового электрода, покрытого активными поверхностными окислами платины, при этом протекают следующие реакции

$$PtO + O_3 \rightarrow PtO\,[O] + O_2; \qquad (1)$$

$$PtO + H_2O \rightarrow PtO\,[O] + 2H^+ + 2\bar{e}; \qquad (2)$$

$$PtO\,[O] + H_2O \rightarrow PtO + O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}; \qquad (3)$$

$$PtO\,[O] + 2H^+ \rightarrow PtO + H_2O - 2\bar{e}; \qquad (4)$$

$$PtO\,[O] \rightarrow PtO + \frac{1}{2}O_2. \qquad (5)$$

Взаимодействие озона с платиной приводит к образованию на ее поверхности «высших» поверхностных окислов PtO [O] по реакции (1). Следует отметить, что кислород, взаимодействуя с платиной, не способен создать этот поверхностный окисел, а окисляет платину только до окисла, обозначаемого нами PtO; потенциал электрода при наличии на его поверхности такого «низшего» окисла близок к одному вольту. Протекание реакций (2) ÷ (5) ведет, в отсутствии внешней поляризации, к уменьшению количества активных «высших» поверхностных окислов. Следовательно, стационарное взаимодействие платинового электрода с растворенным в серной кислоте озоном приводит к распаду последнего.

Если теперь навязать платине другой анодный потенциал, например, равный + 1,2 *в*, то в соответствии с законами электрохимической кинетики скорость реакций (2) и (3) снизится, а скорость реакции (4) увеличится. При этом для стационарного поддержания этого потенциала через электрод необходимо пропускать катодный ток, равный скорости реакции (1). По достижении определенного потенциала дальнейшее увеличение скорости процесса становится невозможным из-за полного использования всего кислорода, отдаваемого озоном, подходящим к поверхности электрода. Достигается диффузионный предельный ток, с которым обычно имеют дело в полярографии. Типичная полярограмма, полученная на платиновом микроэлектроде в 1м растворе H_2SO_4, насыщенном озоно-кислородной смесью, дана на рис. 1.

Для анализа концентрации озона нет необходимости снимать всю полярограмму. Достаточно измерять предельный ток при потенциале + 1,0 *в*. Его величина, при постоянной концентрации озона в элек-

* В данной работе все потенциалы даны относительно нормального водородного электрода.

тролите, не меняется во времени и может служить количественной характеристикой концентрации озона в электролите. Так как растворимость озона в растворах серной кислоты подчиняется закону Генри [10], то, измеряя предельный ток, можно измерить и концентрацию озона в газе, насыщающем электролит. Это и положено в основу предложенного нами амперометрического метода определения концентрации озона.

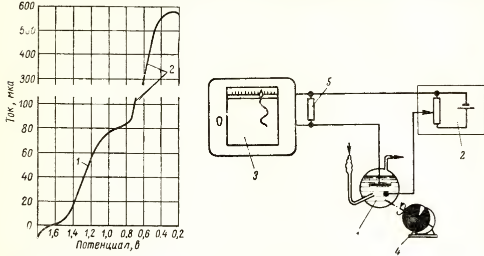


Рис. 1. Полярограмма O_3+O_2 в фоне 1н H_2SO_4 на вращающемся платиновом электроде

1 — волна восстановления озона; 2 — волна восстановления кислорода

Рис. 2. Схема установки амперометрического определения концентрации озона

1 — электрохимическая ячейка; 2 — блок поляризации; 3 — самописец ЭПП-09 с шунтом; 4 — вращающее устройство со стробоскопом; 5 — шунт

Из вышесказанного следует, что для количественного анализа концентрации озона описываемым методом потенциал платинового электрода должен поддерживаться при значении $+1{,}0 \pm 0{,}05$ *в*, и скорость подвода раствора, содержащего озон, к микроэлектроду должна быть постоянной. Поэтому автоматический озонометр (рис. 2) состоит из: электрохимической ячейки *1*, блока делителя напряжения *2*, который в дальнейшем будем называть блоком поляризации, самописца *3* с шунтом *5* и устройства *4*, обеспечивающего постоянство скорости конвекции электролита у микроэлектрода.

Как и обычно в полярографии, создание определенного потенциала на поляризуемом микроэлектроде обеспечивается путем наложения известного напряжения между микроэлектродом и вторым вспомогательным, неполяризуемым электродом с большей поверхностью. В качестве такого электрода в озонометре был применен перекисно-свинцовый электрод. Мы использовали кусочек положительной пластины старого, отслужившего свинцового аккумулятора. Потенциал этого электрода в 1м растворе H_2SO_4 равен 1,62 *в* и не меняется в присутствии озона.

Во время измерений с помощью блока поляризации, состоявшего из сухого элемента 3-СЛ-30 и делителя напряжения на 200 *ом*, между платиновым микроэлектродом и перекисно-свинцовым электродом, расположенными в стеклянной ячейке, создают разность потенциалов 0,6 *в*. При этом потенциал микроэлектрода становится равен $+1{,}0$ *в*. Анализируемый газ, содержащий озон, непрерывно барботирует через электролит ячейки и, восстанавливаясь на микроэлектроде, вызывает появление тока, прямо пропорционального объемной концентрации озона

в газе. Ток записывается самописцем — автоматическим компенсатором ЭПП-09. В отсутствии озона ток при потенциале микроэлектрода + 1,0 *в* не течет.

Так как электрическая цепь имеет определенное сопротивление (электролит, шунт), то для уменьшения отклонения потенциала от заданной величины при протекании тока следует использовать ЭПП-09 на 10 *мв* и уменьшить падение напряжения в электролите, правильно выбрав концентрацию кислоты и конструкцию ячейки. Оптимальной концентрацией кислоты является 10%-ный раствор H_2SO_4, так как при больших концентрациях заметно уменьшается растворимость озона, а при ме́ньших — велико сопротивление электролита.

Как сказано выше, устойчивость показаний озонометра зависит от постоянства скорости подвода электролита, содержащего озон, к микроэлектроду. Для этого необходимо обеспечить стационарный конвективный поток электролита к поверхности электрода либо путем применения вращающегося (с постоянной скоростью) электрода, либо путем перемешивания электролита мешалкой (которая также должна вращаться со строго постоянной скоростью). Создание конвекции у электрода путем барботации в данном случае менее предпочтительно, так как тогда требуется увеличить поток исследуемого газа.

Электрохимическая ячейка с вращающимся микроэлектродом подробно описана в [8]. Учитывая некоторые недостатки такой ячейки, мы создали электрохимическую ячейку с магнитной мешалкой, значительно более простую. Эта ячейка изображена на рис. 3.

Ячейка изготовлена из стекла и представляет собой стаканчик с пришлифованной крышкой, в которой с двух сторон (также на шлифах) вставляются: платиновый микроэлектрод *1* и газоподводящая трубка *2*, а в центре с помощью эпоксидной смолы укреплен перекисносвинцовый электрод *3*. Под вращающийся магнит *4* — стандартный, прилагаемый к магнитной мешалке *7* типа ММ-2 — подложен тефлоновый кружок. Вся ячейка удерживается над центром мешалки лапкой. Анализируемый газ непрерывно подается к ячейке и барботирует через раствор.

Для устранения добавочного перемешивания раствора газом около электрода конец газоподводящей трубки *2* располагают так, чтобы не допустить попадания пузырьков газа непосредственно на микроэлектрод.

Скорость вращения магнита должна быть постоянной, так как ее изменение отражается на величине предельного тока: он пропорционален скорости вращения в степени 0,5. Для контроля постоянства скорости вращения мы применили стробоскопический эффект. На большой магнит мешалки наклеивают черный диск с узким белым сектором. Латунная крышка магнитной мешалки заменяется листом стекла. Если теперь освещать мешалку лампой дневного света, питающейся от сети переменного тока 50 *гц*, то во время вращения двигателя на диске вместо одного белого сектора появляется «звезда», число лучей которой показывает во сколько раз число оборотов магнита меньше 6000 *об/мин*. При постоянной скорости магнита «звезда» неподвижна или монотонно вращается. Скорость вращения регулируют, меняя напряжение питания магнитной мешалки.

Оказалось, что магнитное перемешивание эффективнее, чем вращение микроэлектрода, так как даже при меньшей скорости вращения предельный ток больше (с вращающимся электродом ток равен 200 *ма/см*^{2} · % O_3 при 2000 *об/мин*, а при магнитном перемешивании — 250 *ма/см*^{2} · % O_3 при 1000 *об/мин*).

Изменение температуры в пределах 15—25° С мало отражается на показаниях озонометра. По-видимому, одновременно с изменением коэффициента диффузии (он растет с ростом температуры) соответствен-

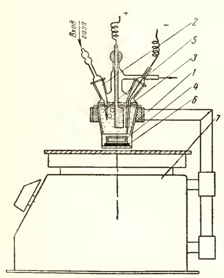


Рис. 3. Амперометрическая ячейка с магиитным перемешиваиием

1 — электрод; *2* — газоподводящая трубка; *3* — перекнсно-саннцовый электрод; *4* — магиит, оплааленный стеклом; *5* — ячейка с электролнтом; *6* — тефлоноаая прокладка; *7* — магнитная мешалка ММ-2

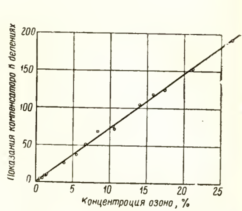


Рис. 4. Градуировочиая кривая озоиометра. Электролит 1н раствор H_2SO_4; температура 20° С

но в обратную сторону меняется растворимость озона, причем один эффект практически компенсирует другой.

Зависимость показаний озонометра от концентрации озона в газовом потоке дана на рис. 4. Постоянная времени прибора, ввиду малого объема раствора и сильного его перемешивания, невелика (примерно 3 *мин*), несмотря на малый расход газа. Из рис. 4 видно, что шкала прибора прямолинейна. Для расширения диапазона анализируемых концентраций озона, используя один прибор, мы включили два шунта последовательно (величины их относились, как 1 : 10) и использовали многоточечный самописец ЭПП-09. При малой концентрации озона использовались показания с бо́льшего шунта, а при большой концентрации — с меньшего. Соответственно постоянная озонометра составляла 0,05% O_3 на 1 дел. и 0,3% O_3 на 1 дел.

На рис. 5 дана кривая, характеризующая изменение концентрации озона в проходящем газе, снятая в одном из опытов с помощью вышеописанной методики многоточечным самописцем ЭПП-09. Относительная погрешность метода составляет ± 1%. Метод в настоящем виде применим для анализа озона в отсутствии галогенов. Нижний предел достоверно определяемых концентраций составляет 0,02%. Данный метод в течение ряда лет успешно применяется в лаборатории электрохимии Института им. Л. Я. Карпова.

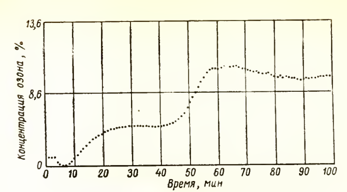


Рис. 5. Изменение концентрации озона в газовом потоке во времени

В результате выполненной работы:

1) показана возможность использования для анализа концентрации озона в газе реакции окисления озоном платины с последующим электрохимическим восстановлением образующихся поверхностных окислов;

2) предложены различные варианты электрохимических ячеек озонометров на основе амперометрии;

3) создана установка для автоматического непрерывного анализа концентрации озона в газовом потоке в пределах 0,02—30% (объемных). Работа озонометра при более высоких концентрациях не исследовалась.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Тредвелл. Курс аналитической химии. Т. 2. Кн. 2.—Гостехиздат. М.—Л. 1931. С. 139.
2. I. G. Bowen, V. H. Regener. „J. Geophys. Res.". **56** (1951) 3. С. 307.
3. I. Carbeney, A. Vass. „Ann. Geophys.". 1953. 9. С. 300.
4. И. Б. Коган. «Журнал аналитической химии». **11** (1956) 3. С. 313; **13** (1958) 2. С. 225.
5. A. D. Kiffer, L. G. Dowell. „Anal. Chem.". **24** (1952) 11. С. 1796.
6. В. Г. Фастовский, А. Е. Ровинский. «Заводская лаборатория» **21** (1955) 9. С. 1030.
7. J. van den Akke. Пат. США № 2350001. 1944.
8. Э. В. Касаткин. «Заводская лаборатория». **24** (1958) 4. С. 407.
9. К. И. Носова, А. А. Раков, В. И. Веселовский. ЖФХ. **33** (1959) 2. С. 349.
10. Л. И. Каштанов, О. Н. Олещук. «Журнал общей химии». **7** (1937) 5 С. 839.

РАЗДЕЛ II

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ

М. Л. ВЕЙНГЕРОВ

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ, В КОТОРЫХ ИСПОЛЬЗУЕТСЯ ПОГЛОЩЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ РАДИАЦИИ

В нашей стране все большее развитие получает промышленность, выпускающая газоаналитические приборы и, в частности, оптические газоанализаторы разнообразных систем. Разработанные в Советском Союзе газоанализаторы во многих отношениях превосходят зарубежные. Поэтому желательно проанализировать достигнутое в этой области приборостроения и попробовать определить наиболее перспективные направления дальнейшего развития.

Рассматривая физические основы создания оптических газоанализаторов, в которых используется поглощение инфракрасной и ультрафиолетовой радиации, представим себе, что в какой-либо газ, состоящий из двухатомных или более сложных молекул, направлен поток лучистой энергии. При прохождении радиации через газ его молекулы, поглощая кванты, соответствующие определенным частотам, возбуждаются, т. е. увеличивают запас своей энергии. Если поглощаются ультрафиолетовые и видимые лучи или лучи коротковолновой части инфракрасного спектра, то повышается запас энергии электронов, энергии, соответствующей колебанию ядер атомов, и энергии вращения молекулы вокруг ее центра тяжести. Если поглощаются кванты, соответствующие более длинноволновой области спектра,—порядка нескольких микрон или нескольких десятков или сотен микрон, то возбуждаются колебательно-вращательные и, соответственно, чисто вращательные степени свободы. В результате этого спектры поглощения молекул состоят из ряда полос, имеющих весьма сложную структуру. На рис. 1 показана одна из полос колебательно-вращательного спектра поглощения цианистого водорода. На этом же рисунке (кривые *a* и *b*) показана часть спектра, снятого при меньшей эффективной толщине поглощающего слоя. В случае тонкого слоя минимумы на кривой, расположенные между линиями вращательной структуры, оказываются гораздо глубже. Следует подчеркнуть, что существование резко выраженной вращательно-колебательной структуры оказывается особенно важным и полезным для дальнейшего повышения избирательности газоанализаторов, основанных

на поглощении инфракрасной радиации. Инфракрасную радиацию поглощают все газы, за исключением O_2, N_2, H_2, Cl_2 и газов одноатомных.

Спектр поглощения одноатомных газов или паров отличается от инфракрасных спектров поглощения молекул своей относительной простотой и состоит не из полос, а из отдельных линий, во многих случаях расположенных только в ультрафиолетовой области спектра, причем для

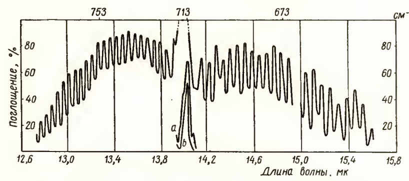


Рис. 1. Колебательно-вращательная полоса цианистого водорода

аналитических целей интерес представляют лишь немногие линии. Например, в спектре поглощения ртути таковой является линия, расположенная в области 2537 А. Вследствие того, что обычная ртуть является смесью нескольких изотопов, линия имеет соответствующую структуру, которая занимает интервал шириной всего лишь 0,04 Å, т. е. лежит в участке, в сотни тысяч раз более узком, чем приведенная на рис. 1 полоса цианистого водорода, охватывающая диапазон 0,2 *мк*.

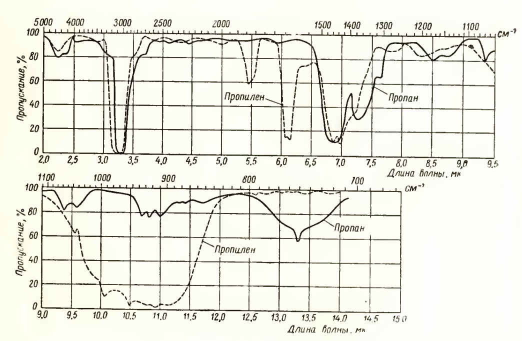


Рис. 2. Спектр поглощения пропана и пропилена

Как инфракрасные, так и ультрафиолетовые спектры поглощения, в зависимости от природы данного вещества, имеют индивидуальный характер.

На рис. 2 сопоставлены спектры поглощения пропана и пропилена в газообразном состоянии. Можно видеть, что спектры поглощения этих веществ в некоторых участках очень сильно различаются (вращательная структура на рисунке не видна, так как запись кривых была произведена с помощью прибора с недостаточно большой разрешающей способностью). Благодаря характерному для каждого вещества расположению полос в спектре и их структуре избирательность оптических газоанализаторов, основанных на поглощении радиации, весьма значительна. Можно надеяться, что правильно используя свойства спектров, избирательность этих приборов в дальнейшем удастся сильно увеличить.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА АБСОРБЦИОННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Любой оптический газоанализатор, основанный на поглощении радиации, состоит из источника радиации, абсорбционных кювет и соответствующего усилительно-измерительного устройства. Естественно, что чувствительность газоанализатора зависит от интенсивности и селективности источника, величины потока радиации, попадающей на приемник, от чувствительности и селективности последнего и от длины кювет.

Переходя к рассмотрению действия оптических газоанализаторов, следует остановиться на вопросе о селективности. Для этого нужно обратиться к простейшей схеме, в которой для приема излучения, используется какой-либо неселективный приемник, например, термоэлемент (см. рис. 3). Радиация, обладающая сплошным спектром, проходит через две кюветы, одна из которых (сравнительный канал) является пустой, а другая (рабочий канал) содержит исследуемый газ, и попадает на два термоэлемента, включенных навстречу друг другу. Распределение энергии в спектре излучения, прошедшего через кюветы, представлено на рис. 3, внизу. Если к воздуху в одной кювете примешан поглощающий газ, то на кривой спектрального распределения энергии, прошедшей через эту кювету, в соответствующем месте будет расположен минимум. Термоэлементы неселективны, поэтому воспринимаемая ими энергия характеризуется площадью под соответствующей кривой спектрального распределения. Величина результирующего сигнала, равного разности сигналов, развиваемых каждым приемником в отдельности, будет выражаться величиной площадки ΔS. Если образовать отношение $\frac{\Delta S}{S}$, где S — площадь под кривой, соответствующей сравнительному каналу, то при малых концентрациях поглощающего газа это отношение будет незначительным, т. е. результирующий сигнал ΔS окажется исчезающим на фоне величины S. Необходимо стремиться к увеличению отношения $\frac{\Delta S}{S}$, придавая приемни-

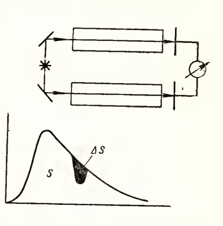


Рис. 3. Схема абсорбционного оптического газоанализатора с неселективным приемником

ку избирательные свойства, т. е. ограничив его чувствительность областью спектра, в который расположены полосы поглощения исследуемого газа. Та же цель может быть достигнута и другим путем, а именно применением селективного источника излучения.

Такой источник положен в основу газоанализатора на пары ртути, в котором используется поглощение ультрафиолетовой радиации, излучаемой ртутной кварцевой лампой, работающей в режиме высокочастотного разряда. При этом способе питания лампы все ее излучение сосредоточено практически в линии 2537 Å. Схема такого газоанализатора, осуществленного в СКБ аналитического приборостроения АН СССР, представлена на рис. 4. Излучение лампы проходит по двум каналам — сравнительному и рабочему и попадает на фотоэлемент. В рабочем канале находится воздух, содержащий примесь паров ртути, в сравнительном — чистый воздух. На пути радиации находится обтюратор, попеременно перекрывающий каналы и преграждающий доступ ее к фотоэлементу. К последнему присоединено усилительное устройство, которое с помощью соответствующего механизма управляет положением находящейся в сравнительном канале заслонки, устанавливающейся так, чтобы оба потока радиации оказались равными. Заслонка связана с самопишущим прибором, регистрирующим искомую концентрацию паров ртути. Этот газоанализатор обладает чрезвычайно большой чувствительностью: при длине рабочей кюветы 300 *мм* с его помощью можно обнаруживать пары ртути при объемных концентрациях $5 \cdot 10^{-8}$%. Такая чувствительность достигается тем, что подавляющая часть энергии, излучаемой ртутной лампой, как было указано выше, сосредоточена в нескольких линиях, расположенных в спектральном интервале шириной 0,04 Å, и в этих же линиях происходит и поглощение атомами ртути, причем коэффициент поглощения очень велик. Если в рабочую кювету ввести не пары ртути, а например, хлор, то чувствительность окажется меньше примерно в десять тысяч раз. Причиной является отличие спектра поглощения хлора от спектра ртути: поглощение в хлоре происходит в широкой спектральной области и не является сильным, как поглощение парами ртути.

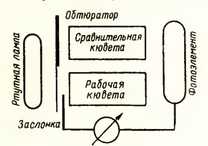


Рис. 4. Схема газоанализатора на пары ртути

СЕЛЕКТИВНОЕ И НЕСЕЛЕКТИВНОЕ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОЕ ЯВЛЕНИЕ И ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЕ ПРИЕМНИКИ РАДИАЦИИ

Другим из намеченных выше возможных путей повышения чувствительности оптических методов газового анализа является селективизация процесса обнаружения и измерения радиации. Следует указать, что теперь широко применяются селективные приемники, основанные на открытом в 1880 г. Беллом, Тиндалем и Рентгеном явлении, получившем в дальнейшем название оптико-акустического. Этот эффект состоит в следующем. Если в сосуд, содержащий газ, способный поглощать инфракрасную радиацию, направлять прерываемый с некоторой частотой поток этой радиации, то в газе возникнет пульсация давления, субъективно воспринимаемая как звук, если частота прерывания имеет соот-

ветствующую величину. Пульсация давления происходит из-за того, что молекулы газа, поглощая кванты падающей радиации, приходят в возбужденное состояние, а затем энергия возбуждения их колебательно-вращательных степеней свободы переходит, в результате неупругих ударов между молекулами, в энергию поступательного движения последних, т. е. в тепло, соответствующее повышению давления.

Явление было обнаружено под действием лучей инфракрасного диапазона. В дальнейшем, однако, выяснилось, что оно наблюдается также и под влиянием ультрафиолетовых лучей и радиоволн сантиметрового диапазона. Действие последних наблюдал Гершбергер [1]. Он поместил резиновый баллон, заполненный парами аммиака, перед волноводом, из которого распространялся периодически прерываемый поток электромагнитных волн соответствующей частоты, и наблюдал возникающий в баллоне сильный звук, слышимый на расстоянии нескольких метров.

Теперь не только расширен спектральный диапазон, в котором наблюдается оптико-акустический эффект, но и выяснено, что он возникает и в газах, и в твердых телах, и в жидкостях. Это обстоятельство было открыто недавно Е. Ф. Гроссом совместно с А. А. Шултиным и Я. Я. Абольншем [2], наблюдавшими периодическое расширение и сжатие воды и кристаллов под действием модулированного потока радиации.

Оптико-акустическое явление можно объективным способом наблюдать и измерять, а также использовать для решения различных задач, если в сосуд, в котором находится газ, поместить микрофон той или иной системы и пульсацию давления воспринимать с его помощью [3]. Это устройство (см. рис. 5), т. е. камера, снабженная прозрачным для радиации окном, заполненная поглощающим газом и содержащая микрофон, получила название оптико-акустического приемника или спектрофона. Величина показаний измерительного прибора, присоединенного к микрофону, определяется падающим потоком радиации и поглощательной способностью газа.

Важным свойством приемника является селективность и высокая чувствительность. Его спектральная чувствительность соответствует спектру поглощения избранного газа. Если приемник заполнить, например, углекислым газом и, направляя в него монохроматизованную с помощью соответствующего спектрального прибора радиацию, записать величину развиваемого сигнала в зависимости от длины волны, то получается кривая, представленная на рис. 6. Такие кривые могут быть названы спек-

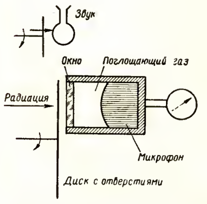


Рис. 5. Принципиальная схема селективного оптико-акустического приемника

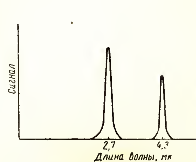


Рис. 6. Спектрофонограмма углекислого газа

трофонограммами. Следует иметь в виду, что вращательная структура здесь не проявилась из-за недостаточности разрешающей способности примененной аппаратуры. Интенсивность максимумов на спектрофонограмме определяется поглощательной способностью газа в приемнике и распределением интенсивности в спектре применявшегося при записи источника [3].

Если приемник заполнен газом, не поглощающим радиацию, и в него помещен какой-либо твердый предмет, например, зачерненная пленка (см. рис. 7), то имеет место неселективное оптико-акустическое явление. Оно представляет собой следствие периодического нагревания и охлаждения пленки, приводящих к колебанию температуры прилегающего слоя воздуха.

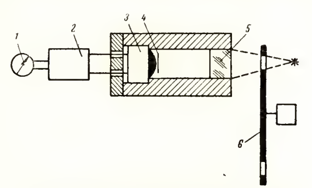


Рис. 7. Принципиальная схема неселективного оптико-акустического приемника

1 — гальванометр; 2 — усилитель; 3 — микрофон; 4 — черная пленка; 5 — окно; 6 — обтюратор

Описанный эффект лежит в основе действия неселективных оптико-акустических приемников различных систем. Эти приемники теперь широко применяются (в основном при спектроскопических исследованиях) для измерения и регистрации очень слабых потоков радиации. Недавно они начали применяться Опытно-конструкторским бюро автоматики Государственного комитета Совета Министров СССР по химии в выпускаемых приборах для анализа жидких смесей.

Первые работы по созданию неселективных оптико-акустических приемников были начаты в Советском Союзе двадцать лет назад. За рубежом ими стали заниматься почти на десять лет позже. Экспериментальным и теоретическим исследованием приемников, а также их применением занимались С. М. Лучин [4], А. Н. Теренин и Н. Г. Ярославский [5] и в более поздние годы — Н. А. Панкратов [6, 7] и А. О. Салль [8], Г. А. Васильев и М. Е. Жаботинский [9], а также зарубежные исследователи Голей [10], Вебер [11], Мори [12], Иошихара [13], Кайзер [14].

Важной характеристикой любого приемника радиации является пороговая чувствительность, т. е. наименьший поток лучистой энергии, который может быть отмечен приемником. На необходимость применения в газоанализаторах приемников с высокой пороговой чувствительностью нужно обратить особое внимание, так как перспективы развития оптико-акустических газоанализаторов как раз связаны с реализацией наибольшей, теоретически возможной, чувствительности приемника. Чувствительность приемника зависит от величины развиваемого в камере оптико-акустического эффекта и от чувствительности применяемого микрофона.

Порог чувствительности приемника в целом ограничивается флюктуациями давления газа, происходящими вследствие статистического, нерегулярного обмена тепловой энергией между его молекулами и стенками камеры, в которой он находится, и не зависит, как показал Н. А. Панкратов [6], от типа микрофона. Если микрофон устроен оптимальным образом, то, независимо от его системы, пороговая чувствительность оказывается одной и той же.

В оптико-акустических газоанализаторах применяются микрофоны— конденсаторные и электродинамические. Конденсаторные обладают высокой чувствительностью в области низких частот модуляции, где не только велик оптико-акустический эффект, но и велики флюктуации давления газа. Резонансные и широкополосные электродинамические микрофоны обладают большой чувствительностью на высоких частотах, где оптико-акустический эффект меньше, но во столько же раз меньше и флюктуации давления газа в селективном приемнике. По этой причине селективные приемники, как указано выше, имеют независимо от частоты модуляции и типа применяемого микрофона одинаковую чувствительность. На рис. 8, 9 и 10 представлено несколько типов электродинамических и конденсаторных микрофонов. Диаметр мембраны наименьшего из приведен-

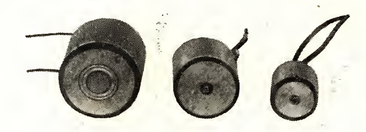


Рис. 8. Электродинамические микрофоны

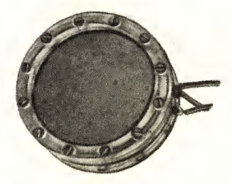


Рис. 9. Конденсаторный микрофон

Рис. 10. Оптико-акустический приемник с миниатюрным конденсаторным микрофоном

ных микрофонов равен нескольким миллиметрам. Приемники с чрезвычайно миниатюрным конденсаторным микрофоном, представленные на рис. 10, разработал Н. А. Панкратов [15]. Диаметр входного окна этого приемника составляет всего лишь 3 *мм*.

Чувствительность оптико-акустических приемников
(Средний квадратичный шум в ваттах, равный 1/5 пикового; $\Delta f=0{,}15$ *гц*)

Вид микрофона	Селективные ($S=1$ *см²*)			Неселективные		
	10 *гц*	500 *гц*	1000 *гц*	10 *гц*	730 *гц*	
Оптический	$3\cdot10^{-9}$			$5\cdot10^{-11}$		$S=0{,}07$ *см²*
Конденсаторный	$6\cdot10^{-9}$			$1\cdot10^{-10}$		
Электродинамический		$3\cdot10^{-9}$	$3\cdot10^{-9}$		$4\cdot10^{-9}$	$S=0{,}6$ *см²*

В таблице произведено сопоставление чувствительности приемников с микрофонами различных типов для четырех частот прерывания потока радиации. Площадь входного окна обозначена здесь через S, ширина полосы пропускания усилительного устройства — через Δf.

В таблице приведены величины потоков радиации, создающих электрический сигнал, равный среднему квадратичному значению флюктуационного шума, эквивалентного флюктуациям давления.

Следует указать на малую инерционность приемников; постоянная времени приемника определяется постоянной времени его камеры и составляет 10^{-2} — 10^{-3} *сек*. Благодаря этому инерционность газоанализаторов может быть сведена к минимуму.

СХЕМЫ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Принципиальная, простейшая схема изображена на рис. 11 [3, 16]. Газоанализатор, построенный по этой схеме, содержит источник излучения *7*, приемник *4*, снабженный микрофоном *3* и прозрачным для радиации окном *5*, рабочую кювету *6*, обтюратор *8*, усилитель *2* и электроизмерительный прибор *1*. Приемник заполнен тем газом, концентрация которого в смеси определяется. Сигнал, развиваемый на выходе усилителя, когда рабочая кювета этого газа не содержит, имеет максимальную величину (см. кривую на рис. 11). При появлении газа сигнал,

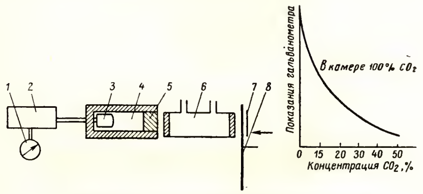


Рис. 11. Простейшая схема оптико-акустического газоанализатора

вследствие поглощения радиации, оказывается уменьшенным соответственно концентрации газа. Чтобы градуировочная кривая имела обычный вид, можно на входные клеммы измерительного прибора подать постоянное напряжение обратного знака, тогда кривая, представляющая зависимость сигнала от концентрации, выйдет из начала координат.

Физическое явление, положенное в основу метода, обусловливает значительную его избирательность. Так, например, если для определения содержания CO_2 в воздухе приемник был заполнен этим газом, то на появление СО он реагировать не будет. Причина заключается в различии спектров поглощения этих двух веществ. В случае анализа веществ с сильными перекрывающимися полосами поглощения избирательность метода, естественно, уменьшается.

Приведенная простая схема, поясняющая основу оптико-акустического метода газового анализа, может найти и практическое применение, если не преследуется очень большая точность измерений и не имеется в виду определение слишком малых концентраций. Надежность действия такой схемы зависит от устойчивости коэффициента усиления лампового устройства, присоединенного к микрофону. Современная усилительная техника обеспечивает возможность изготовления усилителей, отличающихся достаточной для ряда случаев стабильностью.

Метод обладает очень высокой чувствительностью. С помощью современных оптико-акустических газоанализаторов возможно обнаружение, как об этом более подробно говорится дальше, примесей при концентрациях 10^{-8}%, что соответствует поглощению радиации в мономолекулярном слое. Наивысшая достижимая чувствительность газоанализаторов, основанных на применении неселективных приемников излучения, в соответствии с тем, что было сказано выше, гораздо меньше. Попутно следует заметить, что чувствительность газоанализаторов, в которых применяются неселективные приемники в сочетании с монохроматорами, ограничивается малой величиной потока радиации, который может быть использован, по сравнению с потоком в оптико-акустическом газоанализаторе. Благодаря избирательности во многих случаях удается исследовать сложные смеси с довольно большим числом компонентов, если только спектры поглощения их отличаются друг от друга в достаточной степени.

Дальнейшим конструктивным развитием метода являются различные варианты дифференциального способа измерения, показанные на рис. 12. В первом случае (верхняя схема) радиация, прошедшая через

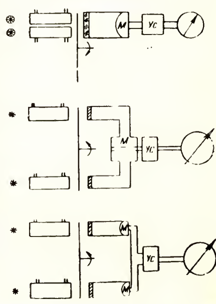


Рис. 12. Различные дифференциальные схемы оптико-акустического газоанализатора

сравнительную и рабочую кювету, прерывается обтюратором в противоположных фазах. При равенстве потоков мембрана *М* микрофона остается неподвижной, поскольку суммарный поток, проникающий в приемник, не зависит от положения обтюратора, и, так как пульсация давления отсутствует, сигнал на выходе равен нулю. При появлении в рабочей кювете газа из-за возникающего неравенства потоков, попадающих в камеру, пульсация появляется. Во втором случае радиация попадает в две полости, отделенные друг от друга мембраной конденсаторного микрофона. Обтюрация лучистых потоков происходит в одной фазе. При равенстве потоков мембрана остается в покое, так как пульсация давления с обеих ее сторон происходит в одной фазе. В третьей схеме применены два включенных навстречу приемника, результирующий сигнал которых равен нулю, когда потоки радиации одинаковы.

При использовании этих дифференциальных схем можно применять либо способ прямого отсчета, либо различные варианты нулевого метода, основанные, например, на газовой компенсации, как это сделано в приборах, разработанных СКБ аналитического приборостроения АН СССР [17, 8, 18], либо пользоваться компенсирующей заслонкой (ОКБ автоматики Государственного комитета Совета Министров СССР по химии [19], либо изменять для компенсации температуру источника радиации в сравнительном канале и т. д.

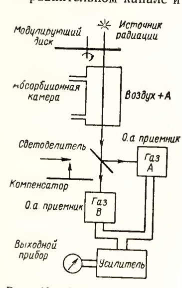


Рис. 13. Однолучевая двухканальная схема

Существенно отметить, что чувствительность оптико-акустического приемника в этих схемах оказывается использованной не полностью, так как практически не удается скомпенсировать сигналы, соответствующие обоим каналам, до уровня флюктуационного шума. Если бы это удалось, то конструкция оптико-акустических газоанализаторов оказалась бы гораздо более совершенной и простой, чувствительность большей, габариты и вес меньшими, чем теперь.

Большим недостатком двухлучевых схем является ошибка, возникающая, когда окна в рабочей кювете при протягивании через нее газовой смеси покрываются пылью. В результате запыления нарушается компенсация и смещается нулевая точка шкалы. Такая ошибка отсутствует в схеме, представленной на рис. 13, которая является однолучевой в геометрическом смысле и двухканальной в спектральном отношении [20]. Здесь применены два приемника, один из которых заполнен определяемым газом, второй — сравнительный — содержит какой-либо другой газ, полосы которого не перекрываются с полосами определяемого газа. Приемники включены навстречу друг другу и присоединены к усилительному устройству. Заслонка, расположенная перед сравнительным приемником, служит для уравнивания сигналов. При появлении определяемого газа на пути радиации компенсация нарушается. Восстановление ее осуществляется путем передвижения заслонки в новое положение, которое и определяет искомую концентрацию. Если окна окажутся запыленными, то ослабление проходящего потока не будет зависеть от длины волны, так что нулевое положение заслонки

должно оставаться неизменным. Следует иметь в виду, что с помощью этой схемы можно работать в открытом пространстве, без забора газа в кювету.

При реализации рассмотренных выше схем возникают затруднения при установке прибора в нулевое положение, поскольку при этом нужно добиваться одновременного равенства амплитуд и равенства фаз сигналов, развиваемых приемником под действием радиации, распространяющейся по двум каналам. Упростить юстировку прибора можно путем применения широко используемого в радиотехнике метода модуляции несущей частоты. В связи с этим недавно была испытана установка [21], представленная на рис. 14. Перед двумя кюветами, через которые проходят равные потоки радиации, находится диск, прерывающий радиацию с частотой 400 *гц,* являющейся несущей. Одна серия отверстий в диске модулирует поток радиации, проходящий через одну кювету, а вторая — через другую. Расположение отверстий диска показано в левой верхней части рисунка.

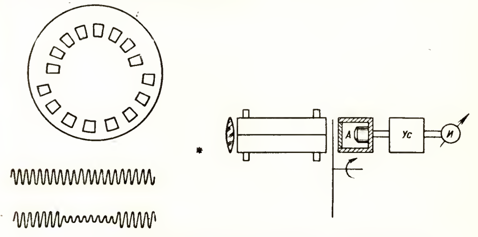


Рис. 14. Схема метода амплитудной модуляции несущей частоты

Когда в рабочей кювете отсутствует определяемый газ, сигнал развиваемый приемником и усилителем, будет изображаться верхней кривой, если газ появился — нижней кривой. На выходе детектора, присоединенного к усилителю, во втором случае возникнет сигнал, соответствующий огибающей нижней кривой. Частота сигнала будет соответствовать частоте модуляции несущей частоты. После соответствующего усиления этот сигнал измеряется с помощью лампового вольтметра. Применяя данный метод, по-видимому, будет легче достичь флюктуационного порога чувствительности приемника.

Следующим шагом является сочетание этого приема с одним из вариантов однолучевой схемы (рис. 15), о которой шла речь выше. В этом случае приемник заполнен газом *А*, определяемым в смеси, и газом *В*, имеющим отличные от *А* полосы. Перед диском, имеющем, как и в предыдущем случае, две серии отверстий, находятся кюветы, из которых одна содержит газ *А*, другая газ *В*. Если в рабочем канале нет определяемого газа, обе серии сигналов будут иметь одинаковую амплитуду, при появлении газа возникнет модуляция несущей частоты.

Наконец, становится возможным дальнейшее упрощение, а именно— применение однолучевой схемы в сочетании с методом модуляции несу-

щей частоты при заполнении приемника только одним определяемым газом. Этот способ поясняется рис. 16. Приемник содержит две соединенные между собой полости, заполненные определяемым газом. Задняя стенка одной полости отполирована и хорошо отражает; задняя стенка другой полости зачернена слоем сажи. В первой полости проис-

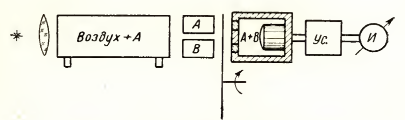


Рис. 15. Сочетание метода амплитудной модуляции несущей частоты с однолучевой двухканальной схемой

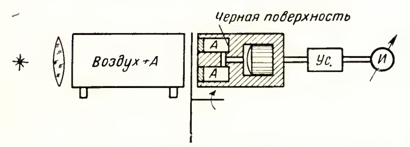


Рис. 16. Сочетание метода амплитудной модуляции несущей частоты с селективным и неселективным оптико-акустическими приемниками

ходит селективный эффект в результате поглощения в газе, во второй— пульсация давления происходит из-за поглощения слоем сажи и газом. Расположив перед этой полостью соответствующий фильтр, можно устранить спектральную область селективного поглощения. Последний вариант, как выяснилось, является наиболее простым.

В заключение следует упомянуть о перспективности развития способов (о которых здесь не говорится), основанных на обтюрации рабочего и сравнительного каналов с двумя различными частотами и последующей частотой селекции гармонических составляющих, развиваемых приемником сигнала [22].

Во многих случаях аналитической практики важной проблемой является обнаружение и измерение примесей, находящихся в очень малых концентрациях. Поэтому здесь нужно ответить на вопрос — чему же равна пороговая чувствительность метода, характеризуемая минимальной концентрацией, при которой та или другая примесь обнаруживается. Это зависит от ряда обстоятельств: от чувствительности приемника, постоянной времени усилительного устройства (определяющей инерционность газоанализатора), качества компенсации рабочего и сравнительного потоков, величины этих потоков и, наконец, от длины пути, проходимого радиацией в газовой среде.

П. В. Слободская, Я. И. Герловин, А. Ф. Добрецов и В. Н. Никифоров [23, 24] разработали газоанализатор с многоходовой кюветой, в ко-

торой радиация проходит многократно (несколько десятков раз), отражаясь от вогнутых зеркал (рис. 17). Пороговую концентрацию, определяемую таким прибором, имея в виду сжатие исследуемой смеси до 100 *атм*, при времени наблюдения 10 *сек*, авторы оценили для случая углекислого газа величиной порядка 10^{-8}%.

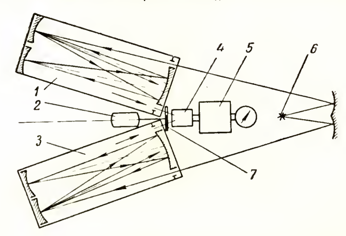


Рис. 17. Схема многоходового оптико-акустического газоанализатора

1 — рабочая кювета; *2* — мотор; *3* — сравнительная кювета; *4* — приемник; *5* — усилитель; *6* — источник излучения; *7* — обтюратор

Существующие оптико-акустические газоанализаторы работают в спектральной области от 1 до 10 *мк*. В этом диапазоне ряд веществ имеет перекрывающиеся полосы поглощения. Поэтому анализ смеси таких веществ затруднителен. Затруднения можно обойти, если работать в длинноволновой области до 30 *мк*. Целесообразно также использовать либо ультрафиолетовую область, либо комбинацию ее с инфракрасной.

Чтобы перейти в обычных газоанализаторах в длинноволновую область, требуется поставить соответствующий фильтр, задерживающий поток коротковолновой радиации. Этот поток является фоном, величина которого неизмеримо больше потока, приходящегося на длинноволновую область.

Более целесообразным представляется использовать так называемое отрицательное оптико-акустическое явление [25], которое позволило продвинуться до указанной выше границы. Этот эффект заключается в пульсации давления газа в приемнике, когда перед ним и обтюратором расположен какой-либо предмет — «холодильник», имеющий более низкую температуру, чем газ. Колебания давления возникают вследствие периодического охлаждения газа при лучистом обмене между ним и холодным телом. Из-за низкой температуры газ излучает только в длинноволновых полосах.

Действие газоанализатора, основанного на отрицательном эффекте поясняется рис. 18. Когда кювета пуста, сигнал, развиваемый приемником, имеет наибольшее значение; если в ней появляется определяемый газ, сигнал уменьшается. Уменьшение объясняется тем, что излучение газа, находящегося в кювете, проникает в газ, содержащийся в приемнике, и частично ослабляет его остывание [26]. Теорию отрицательного эффекта развивали Б. И. Степанов и А. С. Рубанов [27].

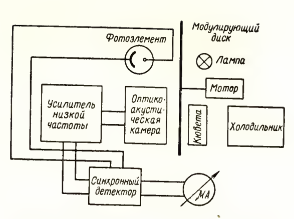


Рис. 18. Принципиальная схема газоанализатора, основанного на отрицательном оптико-акустическом явлении

В СКБ аналитического приборостроения АН СССР построена установка (рис. 19), в которой приемник находится при температуре порядка 50° С, а в качестве «холодильника» применена черная бумага, находящаяся при комнатной температуре [28].

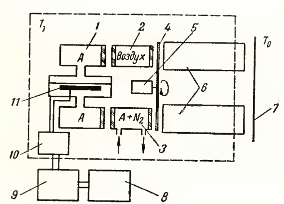


Рис. 19. Дифференциальная схема газоанализатора, основанного на отрицательном оптико-акустическом явлении

1 — измерительная камера; *2* — сравнительная камера с воздухом; *3* — рабочая камера; *4* — обтюратор; *5* — двигатель; *6* — трубки, внутренние поверхности которых хорошо отражают инфракрасные лучи; *7* — «холодильник» (черная бумага); *8* — индикатор (ламповый вольтметр); *9* — усилитель; *10* — катодный повторитель; *11* — микрофон; *A* — исследуемый газ; T_0 — температура «холодильника» (окружающей среды); T_1 — температура внутри термостата

Пунктиром показаны стенки термостата

Применение ультрафиолетовых лучей с целью увеличения избирательности метода, а также для анализа газов, не поглощающих инфракрасную радиацию, стало возможным после того, как Я. И. Герловин впервые осуществил объективный способ наблюдения оптико-акустического явления в ультрафиолетовой области [29]. В его опытах для получения ультрафиолетового излучения была использована водородная лампа, питаемая переменным током 400 *гц*, дававшая излучение, модулированное с этой частотой (рис. 20). Приемник заполнялся азотом, кислородом или ацетиленом.

В дальнейшем в СКБ аналитического приборостроения АН СССР [30] на установке, собранной из частей промышленного газоанализатора, применив ртутно-кварцевую лампу ПРК-4 и лампу УФО, показали

возможность осуществлять анализ смеси хлора (не поглощающего инфракрасную радиацию) с воздухом, а также наблюдать и исследовать быстро протекающие фотохимические процессы*.

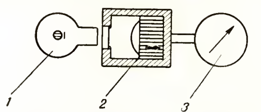


Рис. 20. Схема установки для наблюдения оптико-акустического явления в ультрафиолетовой области спектра

1 — водородная лампа; 2 — приемник; 3 — выходной прибор. Окно — флуоритовое; коротковолновая граница — 1200Å

На основании анализа рассмотренного материала можно указать некоторые направления разработок, представляющиеся перспективными.

1. Нужно приступить к разработкам газоанализаторов, снабженных селективными источниками излучения как ультрафиолетового, так и инфракрасного.

2. При разработке новых типов оптико-акустических газоанализаторов следует применять предельно чувствительные миниатюрные приемники, имея в виду, что при использовании оптимальных приемников газоанализаторы примут новые конструктивные черты, размер и вес их будут значительно уменьшены, надежность действия и чувствительность повысятся, а следовательно, расширится и область применения.

3. Усовершенствование оптико-акустических газоанализаторов следует самым тесным образом увязывать с проблемой компенсации в дифференциальных схемах сигналов, развиваемых приемниками до уровня статистических шумов.

4. В целях повышения избирательности оптико-акустического метода в случае анализа газов, поглощающих в широком спектральном диапазоне, следует рационально комбинировать положительный и отрицательный оптико-акустические эффекты, а также использовать ультрафиолетовую область спектра.

5. Особое внимание должно быть уделено применению оптико-акустического явления в ультрафиолетовой области для анализа не поглощающих в инфракрасной области таких газов, как азот, кислород, хлор.

6. Следует настойчиво вести разработку газоанализаторов, основанных на однолучевых в геометрическом смысле, двухканальных в спектральном отношении схемах, а также многолучевых схем для анализа многокомпонентных смесей.

7. Большое внимание нужно обратить на уменьшение инерционности и на создание газоанализаторов, с помощью которых можно производить анализ в течение сотых долей секунды и даже меньше. Решение такой задачи имеет исключительно важное значение для автоматизации производственных процессов.

8. Должны разрабатываться и испытываться пути применения модуляции потока радиации с несколькими частотами с последующей ча-

* См. статью П. И. Бреслера «Оптико-акустический эффект в ультрафиолетовой области спектра и перспективы его применения» в настоящем сборнике.

стотной селекцией гармонических составляющих сигнала, развиваемого приемником.

9. Ряд аналитических задач может быть успешно решен путем комбинации оптико-акустического метода с другими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Herschberger. „R.C.A. Review". 7 (1946). С. 422.
2. Е. Ф. Гросс, Я. Я. Аболиньш, А. А. Шултин. ЖТФ. 28 (1958) 4. С. 832; 28 (1958) 10. С. 2255.
3. М. Л. Вейнгеров. «ДАН СССР». 19 (1938) 9. С. 687; «Заводская лаборатория». 13 (1947) 4. С. 426; «ДАН СССР». 46 (1945) 5. С. 200.
4. С. М. Лучин. ЖТФ. 16 (1946) 10. С. 1115.
5. А. Н. Теренин, Н. Г. Ярославский. «Известия АН СССР». Сер. физ 9 (1945) 3. С. 203.
6. Н. А. Панкратов. «Оптико-механическая промышленность». 1957. 2. С. 16; 1957. 3. С. 7; 1960. 1 С. 37; «Оптика и спектроскопия». 2 (1957) 5. С. 662; 8 (1960) 1. С. 109.
7. Н. А. Панкратов, Л. М. Виноградова. «Оптика и спектроскопия». 7 (1959) 6. С. 789.
8. А. О. Салль. «Оптика и спектроскопия». 6 (1959) 2. С. 219; 6 (1959) 4. С. 556; ЖТФ. 26 (1956) 1. С. 157; 29 (1959) 3. С. 330; 29 (1959) 3. С. 344.
9. Г. А. Васильев, М. Е. Жаботинский. ЖЭТФ. 24 (1953) 5. С. 571.
10. M. Golay. „Rev. Sci. Instr.". 18 (1947) 5. С. 347; 20 (1949) 11. С. 816.
11. P.-E. Weber. „Optik". A. 6 (1950) 3. С. 152.
12. K. Mory. „J. Sci. Res. Instr.". 1955. 1. 407. 290.
13. Kunio Josihara. „Sci. of Light". 7 (1958) 3. С. 67.
14. R. Kaiser. „Canad. Journ. Physics". 37 (1959) 12. С. 1499.
15. Н. А. Панкратов, Э. Ф. Васильев. «Оптика и спектроскопия». 10 (1961) 1. С. 127.
16. М. Л. Вейнгеров, А. А. Сивков. «Оптика и спектроскопия». 8 (1960) 5. С. 735.
17. В. А. Павленко. «Заводская лаборатория». 20 (1954) 7. С. 868; «Приборостроение». (сб. под ред. В. О. Арутюнова). Машгиз. 1957. С. 101; «Теплоэнергетические и химико-технологические приборы и регуляторы» (сб. под ред. П. П. Кремлевского). 1959. С. 96.
18. W. Pawlenko. Fortschritte in der elektrischen Messtechnik.— VDE-Buchreihe. Bd. 2. VDE-Verlag GMbH. Berlin. 1958. С. 98.
19. Проспект ОКБА Государственного комитета Совета Министров СССР по химии.
20. М. Л. Вейнгеров, А. А. Сивков, А. С. Барышникова. «Оптика и спектроскопия». 1 (1956) 8. С. 1024.
21. М. Л. Вейнгеров, А. А. Сивков, А. С. Труфанов. XVI науч.-техн. конференция Ленингр. ин-та точной механики и оптики. Л. 1960.
22. М. Л. Вейнгеров. Авт. св. на «Способ измерения коэффициента поглощения веществ в инфракрасной области спектра». № 88249. 17/III 1950 г.— «Ежемесячный бюллетень изобретений». 1951. 2. С. 50. Авт. св. на «Фотоэлектрический спектрометр». № 86882. 28/XI 1949 г.— «Ежемесячный бюллетень изобретений». 1950. 10. С. 79.
23. Я. И. Герловин, П. В. Слободская. «Оптика и спектроскопия». 7 (1959) 1. С. 105.
24. Я. И. Герловин, П. В. Слободская, А. Ф. Добрецов, В. Н. Никифоров. «Оптико-механическая промышленность». 1959. 1. С. 42.
25. М. Л. Вейнгеров, Я. И. Герловин, Н. А. Панкратов. «Оптика и спектроскопия». 1 (1956) 8. С. 1023.
26. В. Л. Вейнгеров, А. А. Сивков, Э. В. Малых. «Оптика и спектроскопия». 2 (1957) 6. С. 823.
27. Б И. Степанов, А. С. Рубанов. «Инженерно-физический журнал». 2 (1959) 4. С. 52.
28. П. И. Бреслер. «Оптика и спектроскопия». 5 (1958) 2. С. 220.
29. Я. И. Герловин. «Оптика и спектроскопия». 7 (1959) 4. С. 571.
30. П. И. Бреслер, Б. Н. Рузин. «Оптика и спектроскопия». 9 (1960) 1. С. 22

Е. К. ПЕЧНИКОВ

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

А. Г. МЕЛАМЕД

Опытно-конструкторское бюро автоматики (ОКБА) Государственного комитета Совета Министров СССР по химии

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Оптические методы газового анализа принадлежат к числу наиболее избирательных и чувствительных. Одно из первых мест среди них в этом отношении занимает оптико-акустический метод, избирательность которого, в противоположность обычным спектроскопическим методам, достигается без спектрального разложения, за счет применения селективных оптико-акустических приемников, использующих специфичность инфракрасных спектров поглощения газообразных, парообразных и жидких веществ.

Оптико-акустический метод весьма универсален: он позволяет анализировать все газообразные вещества, за исключением одноэлементных.

Не случайно, что этот метод, несмотря на свою «молодость» (разработан он, примерно, около 25 лет назад), получил широкое распространение в Советском Союзе и за рубежом, где он именуется несколько менее определенно—«инфракрасным методом». Применение этого термина вместо термина «оптико-акустический» не может считаться бесспорным, поскольку он является более общим, охватывая не только оптико-акустический, но и вообще все методы анализа состава газовых смесей и жидкостей по их поглощению или испусканию в инфракрасной части спектра.

Оптико-акустический метод и первый лабораторный образец оптико-акустического газоанализатора были разработаны в СССР М. Л. Вейнгеровым. Несколько позднее промышленный образец газоанализатора появился в Германии в результате работ Луфта и Лерера. В Советском Союзе в начале 1950 г. в СКБ аналитического прибо-

ростроения и в ОКБА были начаты разработки первых промышленных образцов оптико-акустических газоанализаторов.

Разработка оптико-акустических газоанализаторов велась параллельно этими двумя организациями, однако к техническим решениям многих задач они шли различными путями. В результате были рассмотрены с различных позиций многочисленные вопросы, связанные с разработкой этих газоанализаторов, являющихся сложными и своеобразными приборами. В настоящее время можно говорить о единстве взглядов, установившихся в Советском Союзе на многие элементы оптико-акустических газоанализаторов.

Оптико-акустический метод основывается на нескольких явлениях, главными из которых являются процессы поглощения прерывистой инфракрасной радиации и процессы преобразования энергии акустических колебаний в электрическое напряжение. Сущность каждого из этих процессов не исследована еще в такой мере, чтобы можно было исключить необходимость проведения ряда экспериментов при разработке оптико-акустических газоанализаторов.

Созданию отечественных моделей этих приборов предшествовали значительные по объему и широкие по тематике исследования и изыскания в области оптических систем газоанализаторов и, в частности, оптико-акустических преобразователей, выбор и разработка ряда элементов измерительных и электрических схем и т. п.

ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ

В основу разработки отечественных оптико-акустических газоанализаторов была положена оптическая схема измерения, основанная на дифференциальном методе. Эта схема принята также и в ряде зарубежных моделей этих приборов.

Сущность всякого дифференциального метода измерения сводится к определению разности значений измеряемой величины и величины известной, служащей мерой сравнения.

Оптико-акустический газоанализатор с дифференциальной оптической схемой (рис. 1) состоит, в основном, из двух идентичных оптических каналов, дифференциального лучеприемника и двух источников инфракрасной радиации, излучение от которых направляется с помощью вогнутых зеркал в оптические каналы. Источниками инфракрасного излучения являются две накаленные спирали, выполненные из тугоплавкого и жаропрочного металла. В оптические каналы системы поступает как прямое излучение, так и излучение, отражаемое зеркалами. Потоки радиации прерываются обтюратором с частотой нескольких герц. Прерывание происходит всегда в одной и той же фазе.

В правом (на рис. 1) канале системы находится рабочая камера, через которую непрерывно протекает газовая смесь. Симметрично, в левом канале расположена сравнительная камера, которую обычно заполняют азотом или чистым воздухом и герметически закрывают. Обе эти камеры именуют газовыми. На пути потоков излучения, за рабочей и сравнительной газовыми камерами, могут быть расположены так называемые фильтровые камеры (см. ниже).

Пройдя газовые (и фильтровые, если они имеются) камеры, оба потока радиации попадают в лучеприемное устройство. Оно состоит из двух камер, называемых иногда лучеприемными цилиндрами, в которых поглощаются потоки радиации, и мерной камеры, разделенной упругой мембраной микрофона на две половины, каждая из которых соединена с соответствующим одним цилиндром. Лучеприемные цилинд-

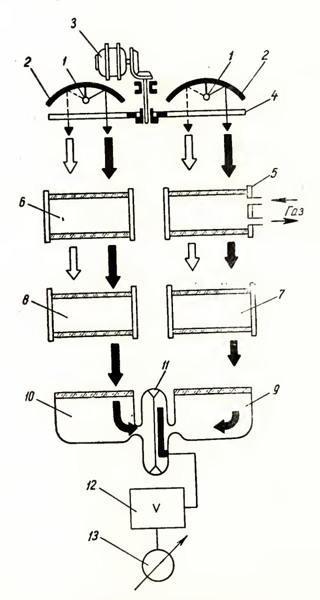


Рис. 1. Дифференциальная оптическая схема оптико-акустического газоанализатора

1, 1 — излучатели; *2, 2* — отражатели; *3* — двигатель привода обтюратора; *4* — обтюратор; *5* — рабочая камера; *6* — сравнительная камера; *7, 8* — фильтровые камеры, *9, 10* — лучеприемные цилиндры лучеприемного устройства; *11* — мерная камера с конденсаторным микрофоном, *12* — усилитель, *13* — электроизмерительный выходной прибор (показывающий или самопишущий)

Окраска стрелок и их размеры символизируют для некоторого конкретного случая относительные значения мощностей, переносимых потоками излучения: светлые стрелки соответствуют поглощению сопутствующих (неопределяемых) компонентов контролируемой газовой смеси, черные — поглощению компонента, концентрация которого определяется

ры герметически закрыты окнами, пропускающими инфракрасную радиацию. Лучеприемное устройство (цилиндры и мерную камеру) заполняют газовой смесью, состоящей из измеряемого компонента и азота или воздуха.

Поток инфракрасных лучей при прохождении через рабочую газовую камеру частично поглощается поступающей на анализ газовой смесью, в то время как в сравнительной камере поглощения не происходит. Таким образом, в лучеприемные цилиндры лучеприемного устройства по двум каналам поступают потоки излучения, разность значений которых зависит от концентрации измеряемого газа, протекающего через рабочую камеру. Под воздействием прерывистого излучения, поступающего в лучеприемные цилиндры, в последних возникают периодические колебания температуры заполняющего их газа и, соответственно, его давления. Давление газа преобразуется конденсаторным микрофоном, установленным в мерной камере лучеприемного устройства, в напряжение переменного тока, которое усиливается и регистрируется.

Чтобы уменьшить влияние на показания газоанализатора изменения содержания в анализируемой газовой смеси неопределяемых компонентов, ими заполняют фильтровые камеры. Часть энергии радиации, соответствующая полосам поглощения неопределяемых компонентов, поглощается в фильтровых камерах обоих каналов и в лучеприемное устройство не поступает.

ТРЕБОВАНИЯ К УЗЛАМ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ И ИХ УСТРОЙСТВО

Использование селективного оптико-акустического приемника в качестве основы газоанализатора потребовало проведения не только опытных работ, но и теоретического анализа сущности метода и работы аппаратуры. Это требование в первую очередь относится к элементам оптической схемы, состоящей из излучателей инфракрасной радиации, модулирующего устройства, газовых камер и лучеприемного устройства. Особенно много вопросов возникло при определении оптимальных значений параметров лучеприемника. Необходимый анализ был выполнен в основном в СКБ аналитического приборостроения, где на первых этапах разработки были проведены также значительные экспериментальные работы по определению наивыгоднейших геометрических соотношений отражательной системы и самих излучателей.

При этом, в частности, выяснилось, что принятая в некоторых заграничных моделях оптическая система с непараллельным пучком радиации при относительно большем потреблении мощности, вместе с тем не обеспечивает достаточного значения величины полезной части потока и его равномерности. Было также установлено, что весьма большое значение для работы газоанализатора имеет соблюдение симметрии оптических каналов, так как она является условием стабильности нулевой точки. Однако достижение на практике достаточно совершенной симметрии затруднительно, причем самая искусная юстировка может оказаться легко нарушенной в результате воздействия различных факторов: изменения температуры, старения элементов конструкции и т. д.

К конструкции *излучателя* газоанализаторов предъявляется ряд требований, основные из которых можно сформулировать следующим образом:

а) излучатель должен иметь небольшие размеры с тем, чтобы можно было применять отражатель;

б) излучатель должен иметь достаточный срок службы и быть стабильным в работе;

в) излучатель не должен требовать специального ухода и наблюдения.

Как показали эксперименты, проведенные с излучателями различной мощности, вполне удовлетворительным является излучатель, выполненный из хромо-никелевой проволоки диаметром 0,3 *мм,* потребляющий мощность 2,0—2,5 *ва.* Повышение мощности, потребляемой излучателями, не приводит к значительному увеличению полезного сигнала и повышает лишь степень нагрева их арматуры. Форма тела накала излучателя подбиралась такой, чтобы отраженные параболическими отражателями потоки инфракрасной радиации имели наибольшую величину. В этом случае обеспечивается более равномерное распределение энергии радиации по площади окон газовых камер. Установлено, что излучатель с телом накала, выполненным в виде конической спирали, имеющим габариты 2×2 *мм,* при работе с параболическим отражателем может обеспечить практически параллельный пучок лучей на расстоянии до 150 *мм.*

Общий вид излучателя представлен на рис. 2.

Рабочая температура излучателей выбрана равной 700—800°. Более высокая рабочая температура может привести к снижению механической прочности излучателя и его деформации, что совершенно недопустимо.

Получение направленного и равномерно распределенного по площади окна потока инфракрасного излучения является условием значительного повышения стабильности работы газоанализатора, так как на работу прибора в этом случае не влияет изменение структуры поверхности стенок рабочей камеры, которое может происходить под воздействием газовой среды. Экспериментальная проверка стабильности работы излучателей показала, что относительное изменение электрическо-

Рис. 2. Излучатель газоанализатора типа ОА-2109

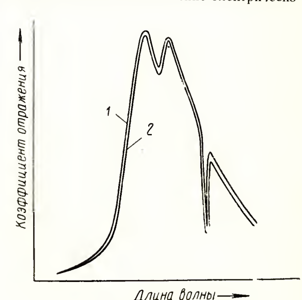


Рис. 3. Сравнительные спектральные характеристики отражателей

1 — отражатель новый; *2* — отражатель после одного года работы в нормальных условиях

го сопротивления излучателей в течение двухмесячной непрерывной работы не превышает в худшем случае 2%.

Спектральные характеристики зеркальных поверхностей отражателей, снятые с нового образца и с образца, проработавшего год, приведены на рис. 3. Поверхности имеют практически одинаковую отражающую способность. Это обстоятельство свидетельствует о целесообразном выборе материала покрытия поверхностей.

Модулирующее устройство оптико-акустического блока содержит синхронный двигатель, который через систему зубчатой передачи связан с обтюратором, имеющим четное число лопастей. К точности изготовления лопастей обтюратора предъявляются повышенные требования, степень которых определяется схемой измерения.

Газовые камеры оптико-акустического блока представляют собой цилиндры, к торцам которых прикреплены пластинки из материала, пропускающего инфракрасную радиацию. Особые требования предъявляются к газовым камерам в отношении их герметичности и коррозионной стойкости. Принципиальное устройство фильтровых камер аналогично газовым.

Поскольку основные полосы поглощения промышленных газов расположены в области длин волн до 6 *мк*, в качестве материала окон для газовых (а также фильтровых и лучеприемной) камер, пропускающих инфракрасную радиацию, практически могут быть использованы только некоторые вещества.

К окнам предъявляются следующие требования:
высокий коэффициент пропускания,
негигроскопичность,
механическая прочность,
теплостойкость,
стойкость к агрессивным средам.

В первых разработках промышленных газоанализаторов для изготовления окон использовались кристаллы синтетического фтористого лития (ОКБА применяет фтористый литий и в настоящее время). СКБ аналитического приборостроения, считая, что кристалл фтористого лития не обеспечивает в полной мере вышеперечисленных требований, провело исследовательскую работу по установлению возможности замены его синтетическим корундом, лучше удовлетворяющим эти требования. В конструкциях газовых камер СКБ аналитического приборостроения окна из плавленого корунда запрессовываются и завальцовываются, чем обеспечивается хорошая герметичность и компактность конструкции.

Применение плавленого корунда для окон оказалось возможным только при условии повышения чувствительности лучеприемного устройства и измерительной схемы, так как в связи с ограниченными габаритными размерами пластинок из плавленого корунда потребовалось значительно уменьшить световой диаметр газовых камер. На рис. 4 приведены спектральные характеристики синтетического корунда.

ОКБ автоматики закончило освоение и приступает к выпуску оптики из хлористого серебра. Пластичность, высокий коэффициент пропускания в области до 20 *мк*, хорошая стойкость во многих средах, различных по химическому составу, позволит, по-видимому, широко применять этот материал для изготовления окон инфракрасных газоанализаторов.

Основным условием при конструировании оптико-акустических газоанализаторов, обеспечивающим минимальное значение погрешности прибора, является рациональный выбор длины рабочей камеры

и выбор оптимальной концентрации контролируемого компонента газовой смеси, которой заполняется лучеприемное устройство. Составляющими погрешности, вызванными другими факторами (наличием тепловых и акустических помех в лучеприемном устройстве, а также наличием электрических помех в измерительной схеме и в компенсационных устройствах), обычно пренебрегают из-за их относительной малости.

Поглощение радиации в рабочей камере определяется толщиной газового слоя. В работах СКБ аналитического приборостроения принято при выборе длины рабочей газовой камеры считать одним из основных показателей произведение ее длины на концентрацию анализируемого компонента. Оценку правильности выбранных значений параметров целесообразно производить по значению величины отношения F, равного

$$F = \frac{U_г}{U_п},$$

где $U_г$ — сигнал микрофона, обусловленный потоком инфракрасной радиации, ослабленным поглощением газом части радиации при прохождении потока через газовую рабочую камеру;

$U_п$ — такой же сигнал, обусловленный полным (неослабленным) потоком инфракрасной радиации.

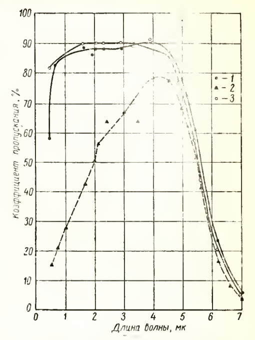


Рис. 4. Кривые пропускания синтетического корунда в инфракрасной области

1 — полированная пластина из рубина толщиной 2,3 *мм*; 2 — шлифованная пластина из рубина толщиной 2,6 *мм*; 3 — полированная пластина из сапфира толщиной 2,5 *мм*

Если отношение F мало, нарушение равенства потоков радиации вызовет большую погрешность измерения. Это наблюдается при малых значениях концентрации газа и длины рабочей камеры. При увеличении длины рабочей камеры и концентрации газа в ней отношение вначале увеличивается и погрешность измерений минимальна. Однако по мере приближения к «насыщению» поглощения (при больших концентрациях и больших длинах рабочих камер) погрешность снова начинает возрастать, так как в этом случае для получения даже небольшого измерительного эффекта требуется большое изменение концентрации определяемого газа (т. е. чувствительность падает).

Поэтому существует определенная область значений произведения длины рабочей камеры на концентрацию контролируемого газа, протекающего через нее. В пределах этой области погрешность газоанализатора — и в том числе нестабильность нуля, вызванная нарушением равенства потоков,— будет минимальной. На практике это значение соответствует произведению, равному $50 \div 100$ *мм* %.

Как показали экспериментальные исследования, принятая в СКБ аналитического приборостроения конструкция конденсаторного

микрофона обеспечивает необходимую чувствительность и надежность работы. Чувствительность микрофона в свободном поле составляет 10—15 *мв/бар*.

Для характеристики работы лучеприемного устройства можно указать, что относительное изменение электрической емкости микрофона — при воздействии на камеру полного потока инфракрасной радиации — соответствует в среднем изменению емкости порядка 0,3 *пф* при смещении мембраны, равном 1 *мк*. Давление, возникающее в одном из лучеприемных цилиндров лучеприемного устройства, соответствующее пороговой чувствительности обычного газоанализатора, меньше сотой доли бара. Амплитуда колебания температуры составляет 10^{-5} °C. Для сравнения можно указать, что в газоанализаторах, основанных на измерении теплопроводности, изменение температуры составляет самое малое 0,01°C. Эти цифры наглядно свидетельствуют о необходимости обеспечения высокой герметичности лучеприемного устройства и высокой электрической изоляции микрофона.

Выбор конденсаторного микрофона в качестве чувствительного элемента определился необходимостью работы газоанализатора при низкой частоте модуляции потока инфракрасной радиации. Как показали теоретические и экспериментальные исследования, оптико-акустический эффект падает с повышением частоты модуляции вследствие инерционности тепловых процессов. С учетом трудности усиления сигналов на низких частотах частота модуляции инфракрасного потока была выбрана в промышленных газоанализаторах равной 5—6 *гц;* впрочем, не исключается возможность работы и на более высоких частотах модуляции.

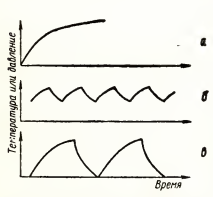


Рис. 5. Изменение температуры и давления газа при различных частотах модуляции

а — частота модуляции 0 *гц;* *б* — 50 *гц;* *в* — 0,2 *гц*

Процесс колебательного изменения температуры и давления газа во времени в замкнутом объеме при различных частотах прерывания показан на рис. 5.

В двух половинах лучеприемного устройства (в цилиндрах и соответственных половинах мерной камеры) может возникать температурная асимметрия, влияющая на работу газоанализатора. Для устранения этой зависимости еще в 1951 г. СКБ аналитического приборостроения ввело в конструкцию микрофона специальное отверстие, через которое выравнивается давление по обе стороны мембраны микрофона. Имеются сведения о применении такого отверстия в некоторых зарубежных газоанализаторах (например, французский газоанализатор типа «Онера 80» фирмы «Лё контроль дё шофф»).

Основным параметром, характеризующим работу лучеприемного устройства (т. е. совокупности лучеприемных цилиндров и мерной камеры), является ее «газовая чувствительность». Она определяется (аналогично сказанному выше о газовой рабочей камере) глубиной лучеприемных цилиндров и концентрацией лучепоглощающего компонента газовой смеси, заполняющей лучеприемное устройство.

Расчетные и экспериментальные работы, проведенные в СКБ аналитического приборостроения и в ОКБ автоматики, позволили определить наиболее рациональную глубину лучеприемных цилиндров, которая их не превосходит 5—10 *мм*.

Исследования оптимального заполнения лучеприемной камеры показали в конечном итоге необходимость добиваться возможного повышения значения величины отношения F. При этом было установлено, что заполнение лучеприемного устройства не чистым контролируемым компонентом, а этим компонентом, сильно разбавленным непоглощающим газом, повышает избирательность метода. Это обстоятельство в ряде случаев позволяет при анализе сложных органических соединений обходиться без дополнительных усложнений для оптической фильтрации.

Численное значение отношения F, как показала практика, равно для оптических схем, работающих по компенсационному принципу, примерно $0{,}1 \div 0{,}2$. Такое значение F соответствует уверенной фиксации прибором изменения интенсивности одного из потоков радиации, составляющего 0,001 долю полного потока. При выполнении такого условия газоанализатор дает необходимую воспроизводимость показаний. Для схем с непосредственным отсчетом значение величины F должно быть несколько выше с тем, чтобы обеспечить качественную работу газоанализатора.

В результате экспериментальных и расчетных работ были также определены области допустимых концентраций контролируемого компонента в лучеприемном устройстве, при которых имеет место наибольшее значение величины выходного сигнала, обусловленного поглощением радиации газом.

При использовании для заполнения лучеприемного устройства газовых смесей, содержащих контролируемый газ в большой концентрации, поглощение инфракрасной радиации происходит практически в слоях газа, прилегающих непосредственно к окнам, и поэтому значительная часть возникающего тепла теряется за счет перехода его к окну и стенкам камеры и, следовательно, не используется для получения полезного сигнала. При работе с очень малыми концентрациями в лучеприемном устройстве не происходит сколько-нибудь значительного поглощения радиации и соответственного повышения давления газа, что приводит к уменьшению чувствительности приемника.

При правильно выбранной области концентрации заполнения обычно достигается и большее значение величины F, характеризующее в конечном счете улучшение работы прибора.

К смеси для заполнения лучеприемного устройства предъявляются особые требования также и в отношении чистоты газов, из которых она составлена. Эффект избирательности может быть сведен к нулю, если газовая смесь не будет обладать необходимой «оптической чистотой», т. е. будет загрязнена присутствием других компонентов, поглощающих инфракрасную радиацию. Нормально газовые смеси, служащие для градуировки приборов, составляются из определяемого компонента в нужной концентрации и азота. Для газов, с практически не перекрывающимися спектрами, таких, как CO, CO_2 и CH_4, расчетным и экспериментальным путями установлено, что влияние (погрешность) не превышает $\pm 1\%$ отн. при замене в контрольной градуировочной смеси азота мешающим компонентом.

Это положение справедливо даже для шкалы с пределом измерения от 0 до 1% определяемого компонента при условии, что в заполняющей лучеприемное устройство газовой смеси наличие мешающих компонен-

тов, поглощающих инфракрасную радиацию, меньше 0,001% (объемн.). В связи с этим в СКБ аналитического приборостроения были разработаны методики приготовления ряда газовых смесей для заполнения лучеприемного устройства и анализа их чистоты.

ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ СХЕМЫ

Схемы измерения, нашедшие применение в отечественных оптико-акустических газоанализаторах, прошли длительный путь развития. Измерительные схемы отдельных опытных образцов и серийных оптико-акустических газоанализаторов выполнялись за последние годы и выполняются сейчас по двум возможным методам:

1) методу непосредственного измерения,

2) нулевому методу сравнения с использованием оптической, электрической или газовой компенсации.

Современная практика газоаналитического приборостроения подтверждает, что нельзя отдать абсолютное предпочтение во всех случаях какой-то одной из этих двух групп схем. При выборе измерительных схем оптико-акустических, да и других газоанализаторов нельзя исходить из необоснованной предпосылки, что какая-то одна схема абсолютно хороша, а другая абсолютно плоха. Каждая из схем измерения обладает своими достоинствами и недостатками, и искусство их выбора состоит в том, чтобы в соответствующих условиях производства и эксплуатации газоанализаторов проявились достоинства, а не недостатки выбранной схемы.

Газоанализаторы первых разработок СКБ аналитического приборостроения имели электрическую схему, в которой измерение выходного сигнала осуществлялось непосредственно самопишущим милливольтметром.

Упрощенная принципиальная измерительная схема таких газоанализаторов дана на рис. 6. На этой схеме представлены основные узлы, участвующие в процессе создания и измерения полезного сигнала. Использование измерительных схем непосредственного отсчета в начальных разработках диктовалось максимальной простотой схемных и конструкторских решений. Однако, как показала практика, простота исполнения газоанализатора влекла за собой определенные трудности на пути достижения высоких эксплуатационных характеристик, заключающиеся прежде всего в необходимости достичь достаточно большого значения величи-

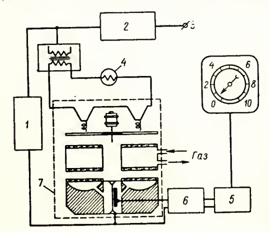


Рис. 6. Схема устройства оптико-акустического газоанализатора с непосредственным отсчетом

1 — блок питания; *2* — стабилизатор напряжения; *3* — сеть переменного тока; *4* — бареттер; *5* — выпрямитель; *6* — усилитель; *7* — оптико-акустический блок

ны отношения F, обеспечивающего стабильность работы газоанализатора. Практически это можно получить при достаточной длине газовой рабочей камеры. Но при удлинении камеры начинает проявляться нелинейность зависимости значения сигнала, создаваемого полным (неослабленным) потоком радиации, от степени поглощения радиации газом, что приводит к неравномерности шкалы.

При использовании метода непосредственного измерения нельзя также использовать всю шкалу измерительного прибора без дополнительных мероприятий по подавлению остаточного юстировочного сигнала. Поэтому в газоанализаторах, в которых применен метод непосредственного измерения и отсчета, механический нуль электроизмерительного прибора обычно не совпадает с нулем газоанализатора, определяемым юстировочным сигналом. Это можно наблюдать также и на моделях оптико-акустических газоанализаторов «Онера-80» французской фирмы «Лё контроль дё шофф», газоанализатора «Инфралит» предприятия «Юнкалор» (ГДР) и др. Практически уменьшение юстировочного сигнала возможно только при условии повышения требований к оптической и электрической частям прибора. Стабильность работы газоанализаторов, построенных по принципу непосредственного измерения, в бо́льшей мере, чем компенсационных газоанализаторов, определяется также качеством выполнения и характеристиками электронной и усилительной частей прибора.

Дальнейшее развитие измерительных схем промышленных оптико-акустических газоанализаторов в СКБ аналитического приборостроения привело к компенсационной схеме с электрической (яркостной) компенсацией. Переход к компенсационной схеме измерения был вызван в первую очередь необходимостью повышения чувствительности газоанализаторов и дальнейшего уменьшения погрешности измерения, обусловленной электронной частью прибора; при непосредственном методе измерения приходится мириться с повышенным значением этой составляющей погрешности.

В 1952—1953 гг. в СКБ аналитического приборостроения были разработаны первые унифицированные оптико-акустические газоанализаторы, работавшие по нулевой схеме с электрической компенсацией. Эти газоанализаторы предназначались для анализа окиси углерода, двуокиси углерода или метана (соответственно типы ОА2104, ОА2204 и ОА2304) в различных газовых смесях. После прохождения в 1956 г.

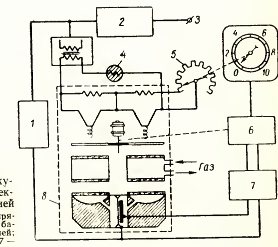


Рис. 7. Схема устройства оптико-акустического газоанализатора с электрической (яркостной) компенсацией

1 — блок питания; 2 — стабилизатор напряжения; 3 — сеть переменного тока; 4 — бареттер; 5 — реохорд цепи излучателей; 6 — фазочувствительный выпрямитель; 7 — усилитель; 8 — оптико-акустический блок

государственных испытаний они выпускались промышленностью в течение нескольких лет. В этих газоанализаторах выходной сигнал, вызванный поглощением газом инфракрасной радиации, компенсируется (сводится к нулю) посредством увеличения интенсивности излучения источника в рабочем оптическом канале.

На рис. 7 изображена измерительная схема такого прибора. Выходное напряжение постоянного тока с усилителя газоанализатора с определенной полярностью подается на вход усилителя электронного компенсатора, работающего по принципу следящей системы. Реверсивный двигатель электронного компенсатора перемещает движок реохорда, который включен в цепь питания одного из излучателей. Поглощение инфракрасной радиации в оптическом канале данного излучателя компенсируется соответствующим увеличением накала последнего. Таким образом, каждому значению концентрации анализируемого компонента в газовой смеси соответствует определенное положение движка реохорда и показывающей стрелки прибора.

Нулевая схема измерения с оптической компенсацией получила широкое развитие в работах ОКБ автоматики, в котором разработан и выпускается ряд моделей оптико-акустических газоанализаторов на различные газы и с различными пределами измерения под наименованием «газоанализаторы инфракрасного поглощения» (ГИП).

В этой схеме компенсации равенство потоков радиации, нарушенное поглощением радиации газовой смесью в рабочем канале, восстанавливается с помощью оптической заслонки, вводимой в сравнительный канал, и, таким образом, каждому значению концентрации анализируемого газа соответствует определенное положение заслонки.

На рис. 8 приведена схема газоанализатора инфракрасного поглощения ОКБ автоматики типа ГИП-7 с оптической компенсацией.

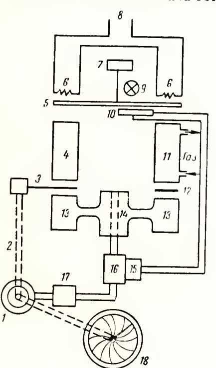


Рис. 8. Схема устройства оптико-акустического газоанализатора (типа ГИП-7) с оптической компенсацией

1 — реверсивный двигатель; *2* — тяга; *3* — компенсационная заслонка; *4* — сравнительная камера (газовая); *5* — обтюратор; *6* — излучатели; *7* — электродвигатель привода обтюратора; *8* — сеть переменного тока; *9* — осветитель (лампа); *10* — фотосопротивление; *11* — рабочая камера (газовая); *12* — заслонка установки нуля; *13* — лучеприемные цилиндры лучеприемного устройства; *14* — конденсаторный микрофон; *15* — поляризованное реле; *16* — входной усилитель; *17* — оконечный усилитель; *18* — показывающий и самопишущий прибор

Лабораторией СКБ аналитического приборостроения также проводились работы по использованию оптической заслонки в качестве компенсирующего устройства. Однако в СКБ аналитического приборостроения более гибкой была признана схема с электрической компенсацией в цепи накала излучателей, позволяющая достаточно просто осуществлять настройку газоанализаторов на разные пределы измерения. Поэтому оптико-акустические газоанализаторы с оптической компенсацией в СКБ аналитического приборостроения развития не получили.

Использование нулевых методов измерения с электрической или оптической компенсацией значительно упрощает требования к выполнению оптической части прибора и, в еще большей мере, к работе усилительного устройства. Однако при более детальном излучении свойств этих компенсационных схем нетрудно заметить и некоторые принципиальные их недостатки. Они сводятся к тому, что в этих схемах вопрос компенсации решается не полностью. Действительно, при использовании схемы с электрической компенсацией поглощение газом инфракрасной радиации в рабочем канале, имеющее избирательный характер, компенсируется изменением накала излучателя, дающего сплошной спектр излучения. Подобное же несоответствие наблюдается и в газоанализаторах с оптической компенсацией, в которых избирательное поглощение лучистой энергии в рабочем канале компенсируется соответствующим уменьшением потока радиации в сравнительном канале посредством перемещения в нем оптической заслонки. Кажущаяся простота выполнения компенсирующих устройств приводит в этих схемах к индивидуальным шкалам с большой неравномерностью, причем при использовании оптической заслонки неравномерность настолько велика, что цена деления в начале шкалы в три раза больше цены деления в конце шкалы. Это явление в рассматриваемых схемах компенсации трудноустранимо.

Индивидуальные шкалы еще могут быть терпимы для нескольких опытных образцов. Но при выпуске газоанализаторов даже малыми партиями индивидуальное исполнение шкал чрезвычайно осложняет производство. Индивидуальные шкалы газоанализаторов, работающих по описанным выше компенсационным схемам, могут быть выполнены только после проведения для каждого комплекта предварительной градуировки, в результате чего возможно появление дополнительной погрешности из-за неточности изготовления шкалы. Кроме того, индивидуальная градуировка требует значительной затраты времени и обходится дороже.

При электрической компенсации, вследствие тепловой инерционности излучателя, запаздывает установление показаний. Кроме того, более форсированный в этом случае режим работы излучателя обусловливает нестабильную работу прибора, выражающуюся, в частности, в невозвращении указателя на нулевую отметку. Для оптической компенсации характерна значительная зависимость показаний от изменения температуры.

Одной из причин нестабильности работы и возникновения погрешностей при применении схем электрической и оптической компенсации является наличие остаточного сигнала в момент компенсации. Остаточный сигнал вызывается нарушением синфазности колебания давлений, возникающих в полостях лучеприемной камеры, что происходит вследствие изменения спектральной идентичности потоков радиации, воздействующих на лучеприемную камеру. В конечном счете это приводит к уменьшению чувствительности прибора, увеличению вариации, а при нечеткой работе синхронного выпрямителя является источником нестабильности показаний.

ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ СКБ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

В связи с указанными недостатками компенсационных схем в СКБ аналитического приборостроения были проведены поисковые работы, имевшие целью найти наиболее удовлетворительное решение задачи компенсационного измерения сигнала оптико-акустического газоанализатора. Вместе с этой задачей одновременно была поставлена цель — обеспечить равномерность шкалы, так как в этом случае абсолютная погрешность отсчета в пределах всей шкалы одинакова; чувствительность прибора также постоянна во всех точках шкалы только при условии ее линейности.

Поставленные задачи, а вместе с ними и задачи упрощения процесса градуировки газоанализаторов в условиях серийного выпуска на приборостроительных заводах и повышения технических характеристик оптико-акустических газоанализаторов были успешно решены в СКБ аналитического приборостроения в результате разработки новых промышленных моделей. В этих моделях компенсация осуществляется за счет регулируемого поглощения радиации газом в сравнительном канале, причем, что самое главное — в спектральном отношении это поглощение не отличается от поглощения в рабочем (измерительном) канале. Применение такой, так называемой газовой компенсации позволило создать приборы со значительно улучшенными характеристиками.

На рис. 9 представлена принципиальная схема оптико-акустического газоанализатора с газовой компенсацией.

Принцип газовой компенсации заключается в том, что на пути сравнительного потока устанавливается камера, заполненная газовой смесью с постоянным содержанием контролируемого компонента. Длина камеры все время автоматически изменяется таким образом, что потоки ра-

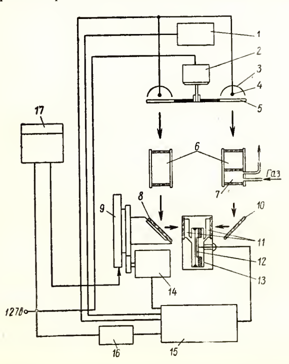


Рис. 9. Схема устройства оптико-акустических газоанализаторов типов ОА2109, ОА2209, ОА2309

1 — синхронный выпрямитель; *2* — синхронный двигатель; *3* — отражатель; *4* — излучатель; *5* — обтюратор; *6* — фильтровые камеры *7* — рабочая камера; *8* — компенсирующая камера; *9* — реохорд; *10* — отражающая пластина; *11* — лучеприемные цилиндры; *12* — конденсаторный микрофон; *13* — лучеприемник; *14* — реверсивный двигатель; *15* — усилитель и блок питания; *16* — стабилизатор; *17* — электронный самопишущий прибор

диации, проходящие по сравнительному и рабочему каналу, всегда уравниваются. В результате сигнал на выходе дифференциальной лучеприемной камеры поддерживается равным нулю.

По этой схеме выполнены газоанализаторы типов ОА2109, ОА2209 и ОА-2309, предназначенные для определения концентрации соответственно CO, CO_2 и CH_4. Эти приборы выпускаются серийно СКБ аналитического приборостроения и осваиваются одним из серийных приборостроительных заводов. Приборы на каждый из названных газов выпускаются со следующими пределами измерения: 0—1%; 0—2%; 0—5%; 0—10%; 0—20%; 0—30%; 0—50%; 0—70% и 0—100%.

Рациональное решение элементов оптической схемы, целесообразный выбор длин рабочих камер, а также концентраций для заполнения лучеприемной камеры и камеры компенсирующего устройства, коренное изменение электрической схемы и другие мероприятия, позволили создать конструкцию оптико-акустического газоанализатора, по своим характеристикам и габаритам значительно отличающуюся от прежних разработок.

Как и в предыдущих разработках СКБ аналитического приборостроения, оптико-акустические газоанализаторы типов ОА2109, ОА2209 и ОА2309 имеют 95—98% унифицированных деталей и узлов, что представляет значительную ценность в условиях серийного выпуска. Для серийного производства существенно также, что переход от одного предела измерения к другому осуществляется практически только за счет изменения длины рабочей и фильтровой камер. Газоанализаторы всех 27 модификаций имеют типовые линейные шкалы. Эти газоанализаторы успешно прошли государственные испытания и допущены к выпуску в заводских условиях.

Избирательность оптико-акустических промышленных газоанализаторов настолько высока, что позволяет измерять концентрацию контролируемого компонента в газовой смеси во многих случаях независимо от состава последней. Так, например, в газоанализаторе типа ОА2309 со шкалой 0—1% CH_4 погрешность, вызванная изменением концентрации в анализируемой смеси двуокиси углерода или окиси углерода в пределах от 0 до 99% (что является маловероятным случаем), не превышает 0,02% CH_4.

Порог чувствительности газоанализатора равен одному относительному проценту, что, например, для прибора со шкалой от 0 до 1% объемн. соответствует 0,01% объемн.

В таблице приведены сравнительные характеристики промышленных оптико-акустических газоанализаторов СКБ аналитического приборостроения старой и новой моделей.

В СКБ аналитического приборостроения ведутся также работы по созданию новых образцов газоанализаторов для промышленных целей. Так еще в 1956—1957 гг. был разработан газоанализатор типа ОА-0302 для комплексного контроля состава колошникового газа доменных печей. Конструкция газоанализатора предусматривает возможность использования этого прибора в условиях тропического климата. Разработка конструкции и решение вопросов технологии этого специального газоанализатора во многом предопределили успех конструктивного решения приборов типа ОА2109, ОА2209, ОА2309, а также ОА2210 и других.

Разработанный в последнее время газоанализатор типа ОА2210 предназначен для измерения малых концентраций двуокиси углерода; его шкала охватывает диапазон 0—0,05% объемн. Рациональный выбор

Сравнительные характеристики промышленных оптико-акустических газоанализаторов СКБ аналитического приборостроения

Характеристика	Газоанализаторы типов ОА 2104, ОА 2204, ОА 2304	Газоанализаторы типов ОА 2109, ОА 2209, ОА 2309
Конструктивное исполнение (безэлектронного самопишущего прибора и стабилизатора напряжения)	два блока с габаритами 220×450×525 *мм*	один блок с габаритами 220×350×490 *мм*
Стабилизация тока излучателей	имеется	не требуется
Стабилизация температуры в корпусе приемника	имеется	не требуется
Характер шкалы	индивидуальная с неравномерностью (выраженной в виде отношения длин делений в конце и в начале шкалы), равной 2	типовая (стандартная), равномерная
Время запуска	3 *ч*	30 *мин*
Инерционность	1 *мин*	20 *сек*
Режим работы	непрерывный	непрерывный или периодический
Потребляемая мощность	250 *ва*	130 *ва*
Погрешность	5% (отн.)	2,5% (отн.)
Вес комплекта	96 *кг*	57 *кг*

конструкции мерной камеры и оптической системы позволил использовать для измерения столь малых концентраций CO_2 рабочую камеру длиной всего 80 *мм.* Газоанализаторы заграничных фирм, предназначенные для измерения таких концентраций, имеют длины рабочих камер 250—300 *мм.* Погрешность газоанализатора типа ОА 2210 составляет $\pm$ 2—3% отн., инерционность прибора — порядка 20 *сек,* шкала — равномерная.

ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ ОКБ АВТОМАТИКИ

Как указывалось выше, промышленные газоанализаторы инфракрасного поглощения, разработанные ОКБ автоматики, основаны на нулевой измерительной схеме с оптической компенсацией. В настоящее время ОКБ автоматики выпускает газоанализаторы типов ГИП-6, ГИП-7, ГИП-9 и ГИП-10.

Газоанализаторы ГИП-7 (см. рис. 8) и ГИП-9 являются развитием ранее выпускавшейся модели ГИП-3 и других, ей аналогичных. Их конструктивное исполнение базируется на электронных компенсаторах типа ЭПД, в корпус которых встраивается приемник анализатора.

Конструктивное исполнение приборов ГИП-6 и ГИП-10 иное. Приемник этих газоанализаторов выполнен отдельно от показывающего и самопишущего прибора, в трехсекционной трубе. В комплект газоанализатора входит также щит управления с системой подготовки газа к анализу.

Конструкция этих приборов обеспечивает их взрывобезопасность при эксплуатации. Прибор ГИП-6 позволяет вести определение концентрации высококипящих паров при температурах газовой смеси до 200° С, для чего посредством подогрева устанавливается соответствующая температура рабочей камеры. В газоанализаторах ГИП-10 газовая смесь в рабочей камере находится под давлением 10 *ати*, что позволяет повысить чувствительность метода. Погрешность измерения этих приборов составляет ± 10% отн. Газоанализаторы ГИП-10 выпускаются со шкалами 0—0,01% CO; 0—0,01% CO_2, а также 0—0,005% CO_2.

Для работы в более далекой инфракрасной области спектра, до 8 *мк*, в ОКБ автоматики разработан газоанализатор типа ГИП-8. Особенностью его является применение специального излучателя в кварцевой колбе.

* *
*

Универсальность метода и большой опыт, накопленный при разработке отечественных оптико-акустических газоанализаторов, позволяют значительно расширить область их применения по номенклатуре определяемых газов и по диапазону пределов измерения.

Опыт разработки и эксплуатации промышленных оптико-акустических газоанализаторов показывает, что отечественные приборы не только не уступают зарубежным по своим схемным и конструктивным решениям, но и превосходят многие из зарубежных моделей.

---

14 Заказ 235

П. И. БРЕСЛЕР

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ И РАСЧЕТА ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ИНФРАКРАСНОЙ РАДИАЦИИ ГАЗАМИ

Оптико-акустические газоанализаторы основаны на одновременном использовании ряда физических явлений, главными из которых являются: 1) избирательное поглощение инфракрасной радиации большинством газов и паров, зависящее от толщины слоя газа, в котором происходит поглощение; 2) возбуждение акустических колебаний в замкнутом объеме, заполненном поглощающим газом, под воздействием модулированного с определенной частотой потока инфракрасной радиации.

По теории оптико-акустического эффекта и оптико-акустической камеры существует ряд работ — Степанова и Гирина [1], Салля [2], Панкратова [3], Кайзера [4]. Теория поглощения инфракрасной радиации газами разрабатывалась Ладенбургом и Райхе [5], Деннисоном [6] и Эльзассером [7], однако их работы посвящены рассмотрению идеализированных случаев отдельной изолированной линии и бесконечной последовательности одинаковых равноотстоящих линий поглощения. Оба эти случая на практике не встречаются, вследствие чего непосредственное применение результатов, полученных указанными авторами, к расчету поглощения в инфракрасных спектрах газов возможно лишь в редких случаях.

В настоящей работе делается попытка применить результаты рассмотрения [8] задачи о поглощении инфракрасной радиации для ряда классов молекул, колебательно-вращательные полосы поглощения которых могут быть описаны сравнительно простыми схемами, к решению некоторых вопросов теории и расчета оптико-акустических газоанализаторов, в частности, к определению величины поглощенного в оптико-акустической камере потока инфракрасной радиации при заполнении камеры различными газами, к определению параметров газоанализаторов и т. д.

СВЯЗЬ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА С ПОГЛОЩАТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ГАЗОВ

Поглощение радиации в полосах двухатомных, линейных несимметричных молекул и линейных симметричных молекул типа CO_2 в пределах до эквивалентной толщины слоя газа *

$$u_{\text{макс}}^{\text{лин}} \cong \frac{16{,}8\,\delta}{\varkappa p \sqrt{m}} \tag{1}$$

подчиняется (с точностью до нескольких процентов) закону линейного поглощения

$$A = I_{\nu_0} \alpha u, \tag{2}$$

где A — поток радиации, поглощенный в пределах полосы поглощения;
δ — полуширина вращательных линий полосы поглощения;
α — интегральная интенсивность соответствующей полосы поглощения;
I_{ν_0} — интенсивность источника радиации при частоте центра полосы;
p — постоянная, в большинстве случаев равная единице;

$$m = \frac{Bhc}{kT}\,.$$

где B — вращательная постоянная молекулы,
h — постоянная Планка,
c — скорость света,
k — постоянная Больцмана,
T — абсолютная температура газа.

В пределах $u_{\text{макс}}^{\text{лин}} \leqslant u \leqslant u_{\text{макс}}^{\sqrt{}}$,

где
$$u_{\text{макс}}^{\sqrt{}} = \frac{1{,}46\,B_p^2}{\alpha\delta\sqrt{m}}, \tag{3}$$

справедлив закон квадратного корня

$$A \cong \frac{4{,}1 \cdot I_{\nu_0}\sqrt{\alpha\delta u}}{\sqrt{p}\cdot\sqrt[4]{m}}, \tag{4}$$

если $\delta \leqslant \frac{B_p}{2\pi}$. Это допущение на практике при обычных условиях почти всегда соблюдается.

Несмотря на то что распределение интенсивности линий в полосах поглощения сферических волчков (например, метана) значительно отличается от распределения в полосах рассмотренных выше типов молекул, для сферических волчков также справедливы формулы (1—4) лишь с небольшим отличием в величинах численных коэффициентов (в формуле 1 численный коэффициент равен 18, в формуле 3 — 1,52 и в формуле 4 — 4,25). Аналогичное явление имеет место и для линейных симметричных молекул с чередующимися значениями статистического веса вращательных уровней (например, ацетилен).

Указанные обстоятельства позволяют допустить, что полученные формулы (вероятно, с несколько отличающимися численными коэффициентами) справедливы для весьма широкого круга газов.

---

* Эквивалентной толщиной слоя газа u принято называть произведение концентрации поглощающего газа C на действительную толщину слоя l смеси поглощающего газа с непоглощающей примесью при нормальных температуре и давлении.

Как удалось показать, для рассматриваемых типов молекул при сравнительно небольшой толщине слоя поглощающего газа заметное поглощение происходит лишь в границах вращательной структуры $\Delta\nu$, соответствующей полосы поглощения

$$\Delta\nu \cong \frac{12B}{\sqrt{m}}. \tag{5}$$

При этом поглощением в крыльях можно пренебречь. Отсюда, относительное поглощение в пределах границ вращательной структуры $\frac{1}{I_{\nu_0}\Delta\nu}$ — при толщине слоя газа, равной $u^{\sqrt{}}_{макс}$ оказывается одинаковым для всех рассматриваемых молекул и равно примерно 40%.

В таблице приведены значения основных параметров ряда полос поглощения и эквивалентной толщины слоев различных газов, соответствующих верхним пределам применимости законов линейного поглощения (2) и квадратного корня (4).

Основные параметры полос поглощения различных газов и пределы применимости закономерностей поглощения

Газ	λ_0, *мк*	δ, $см^{-1}$	B, $см^{-1}$	α, $см^{-2}$	$u^{лин}_{макс}$, *см*	$u^{\sqrt{}}_{макс}$, *см*	$\Delta\nu$, $см^{-1}$
CO_2	2,7 4,26 14,8	0,12 0,12 0,064	0,39	27+39 2700 170	0,36 0,009 0,08	1,3 0,03 0,94	110
CO	4,7	0,065	1,93	300	0,039	2,9	240
CH_4	3,31	0,10 (расч.)	5,25	300	0,037	8,7	480
HCl	3,5	0,95	10,34	150	0,48	4,9	560

Примечание. λ_0 — длина волны центра полосы поглощения.

Наибольшая глубина лучеприемников оптико-акустических камер не превышает 25—30 *мм*, причем эту величину в силу разных причин (которые в настоящей работе не рассматриваются) стремятся уменьшить до минимума (4—5 *мм*). Так как обычно внутренняя поверхность лучеприемников хорошо отражает инфракрасные лучи, то полный путь потока радиации в лучеприемнике приблизительно равен его удвоенной глубине. Как видно из данных таблицы, даже при условии заполнения лучеприемников каждым из указанных газов 100% концентрации, поглощение радиации в лучеприемнике не выходит за верхний предел применимости закона квадратного корня (4), исключая полосу 4,26 *мк* CO_2. Интенсивность этой полосы аномально велика, ввиду чего ее следует рассматривать как исключение. Большинство других газов рассматриваемых классов молекул полос подобной интенсивности не имеет. Эквивалентная толщина слоя анализируемого газа в рабочей камере газоанализатора должна быть значительно меньше, чем в лучеприемнике.

Таким образом, в большинстве случаев в оптико-акустических газоанализаторах имеют дело с толщинами слоев поглощающего газа, лежащими в пределах применимости законов линейного поглощения (2) и квадратного корня (4).

Следует отметить, что обычно нецелесообразно заполнять оптико-акустическую камеру углекислым газом большой концентрации. Следовательно, и в этом случае эквивалентная толщина слоя газа лежит в пределах применимости закона квадратного корня.

Как показали работы Салля [9] и Панкратова [3], амплитуда P колебаний давления в оптико-акустической камере приближенно может быть выражена следующей формулой (при бесконечно-большом акустическом сопротивлении стенок камеры и микрофона)

$$P = \frac{P_0 Q}{TG\sqrt{1+\left(\omega \frac{C_v}{G}\right)^2}}, \qquad (6)$$

где P_0 — статическое давление газа в камере;
T — абсолютная температура;
G — тепловая проводимость системы газ—камера;
C_v — теплоемкость газа;
ω — круговая частота модуляции;
Q — амплитуда теплового потока, выделяющегося в камере.

Очевидно

$$Q = \frac{1}{2} A,$$

где A — поток радиации, поглощенный в газе, заполняющем камеру, в полупериод освещения, и определяемый по формулам (2) или (4).

Таким образом, величина оптико-акустического эффекта определяется, при прочих равных условиях, величиной поглощенного в камере потока радиации и тепловыми параметрами заполняющей камеру газовой смеси. У многих газов теплопроводность и теплоемкость соответственно близки по величине *. Поэтому можно принять в первом приближении, что относительная величина оптико-акустического эффекта при разном заполнении камеры определяется практически только отношением потоков радиации, поглощенных в газах, заполняющих камеру.

При необходимости можно, конечно, приближенно учесть и влияние тепловых параметров. Как легко понять, при уменьшении теплоемкости и теплопроводности газа в камере величина оптико-акустического эффекта увеличивается. Поэтому в качестве непоглощающей примеси предпочитают использовать одноатомный газ: аргон, криптон или ксенон.

Существенное значение имеет определение величины потока радиации, поглощаемого в оптико-акустической камере обычного газоанализатора. Вычисление этой величины может быть сделано лишь весьма приближенно, так как для этого необходимо знать величину интенсивности потока радиации источника при входе потока в слой газа.

В свою очередь, определение интенсивности требует знания параметров источника радиации, а также светосилы оптической системы газоанализатора. В оптико-акустических газоанализаторах, разработанных и выпускаемых СКБ аналитического приборостроения, в качестве источника радиации используется миниатюрная нихромовая спираль,

* Значительные отклонения теплопроводности от среднего значения наблюдаются главным образом у газов, не поглощающих инфракрасную радиацию: хлора, гелия, водорода. То же относится и к теплоемкости газов, молекулы которых содержат не более 6—8 атомов

находящаяся при температуре 1000—1100° K и установленная в фокусе параболического рефлектора. Светосила оптической системы газоанализатора различна в зависимости от конструкции, и подсчитать ее затруднительно. Для ориентировочного расчета можно принять, что до оптико-акустической камеры доходит 50% радиации источника *.

При таких условиях расчет, проведенный по формуле (4), при заполнении камеры углекислым газом предельной для применения этой формулы концентрации (эквивалентная толщина слоя 0,03 *см*) дает, что в пределах полосы 4,26 *мк* поглощается поток радиации, равный приблизительно $1{,}2—1{,}3 \cdot 10^{-2}$ *вт*. При этих же условиях поглощение в полосе 2,7 *мк* CO_2 подчиняется линейному закону (2), причем поглощенный поток радиации составляет примерно 2% от потока, поглощенного в полосе 4,26 *мк*. Легко убедиться, что это соотношение может существенно измениться при изменении концентрации CO_2 в оптико-акустической камере вследствие различных пределов применимости формул (2) и (4) для каждой из полос.

Аналогичный расчет в случае заполнения оптико-акустической камеры метаном для полосы 3,31 *мк* при эквивалентной толщине слоя газа 0.3 *см* (в 10 раз больше, чем принято в расчете для CO_2) дает величину поглощенного потока радиации, равную приблизительно $0{,}4 \cdot 10^{-2}$ *вт*.

Приведенные примеры показывают, что в обычных оптико-акустических газоанализаторах используются потоки радиации, на много порядков превосходящие порог чувствительности оптико-акустического приемника радиации. Отсюда ясно, что в подавляющем большинстве случаев пороговая чувствительность газоанализатора по газу не связана с порогом чувствительности оптико-акустической камеры к радиации.

Приведенные примеры также дают возможность приближенно сопоставить величины сигналов, развиваемых оптико-акустической камерой при различных ее заполнениях (при прочих равных условиях). Например, камера, содержащая 0,03 *см* CO_2, при использовании упомянутого выше источника радиации ** будет развивать сигнал, приблизительно в 3 раза больший, чем при заполнении 0,3 *см* CH_4.

ПРИБЛИЖЕННЫЙ РАСЧЕТ ВЕЛИЧИНЫ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Рассмотрим теперь работу оптико-акустической камеры в условиях отрицательного оптико-акустического эффекта. Отрицательный оптико-акустический эффект, обнаруженный впервые М. Л. Вейнгеровым, Я. И. Герловиным и Н. А. Панкратовым [10], возникает, как известно. в том случае, когда вместо источника радиации, используемого при положительном оптико-акустическом эффекте, установлен холодильник — тело, температура которого T_0 ниже температуры камеры T. Когда окно камеры приходится против холодильника, т. е. когда обтюратор, имеющий температуру T, не закрывает оптического канала, излучение камеры к холодильнику превышает излучение холодильника в сторону камеры, вследствие чего газ в камере охлаждается.

---

* Если оптическая система газоанализатора является замкнутой, принятая цифра, по-видимому, заметно занижена.

** В расчете предполагалось, что источник является серым телом. На самом деле, излучение накаленной нихромовой спирали, как показали измерения, отличается от излучения серого тела, что можно учесть соответствующей поправкой.

Когда обтюратор закрывает оптический канал, равновесие между прямым и обратным излучением восстанавливается, и газ в камере нагревается. В итоге, при непрерывном вращении обтюратора в оптико-акустической камере возникают периодические колебания температуры и давления газа с частотой, равной частоте модуляции.

Для расчета величины отрицательного оптико-акустического эффекта и сравнении ее с величиной положительного оптико-акустического эффекта можно воспользоваться тем обстоятельством, что температурное излучение газа подчиняется закону Кирхгофа

$$\frac{I_{\nu\ \text{газа}}}{I_{\nu\ \text{газа}}} = I_{\nu\ \text{абс. черн. тела}}, \tag{7}$$

где $I_{\nu_{\text{газа}}}$ — излучательная способность газа на частоте ν (с единицы поверхности);

$R_{\nu_{\text{газа}}} = 1 - e^{-k(\nu)u}$ — поглощательная способность газа на частоте ν;

$I_{\nu\ \text{абс. черн. тела}}$ — излучательная способность абсолютно черного тела на частоте ν (с единицы поверхности), определяемая по закону Планка.

Если допустить, что неравновесный радиационный обмен происходит только между оптико-акустической камерой и холодильником, являющимся (в пределах полосы) абсолютно черным телом, и что окно камеры полностью пропускает весь поток радиации *, то поток радиации A, теряемый оптико-акустической камерой в пределах полосы с центром ν_0 в полупериод, когда обтюратор открывает оптический канал, оказывается приблизительно равным

$$A \cong S \frac{2\pi h \nu_0^3}{c^2} \left[\frac{1}{e^{\frac{h\nu_0}{\kappa T}} - 1} - \frac{1}{e^{\frac{h\nu_0}{\kappa T_0}} - 1} \right] \cdot \int \left[1 - e^{-k(\nu)u}\right] \cdot d\nu, \tag{8}$$

где S — площадь окна камеры;

T — абсолютная температура камеры и обтюратора;

T_0 — абсолютная температура холодильника;

ν_0 — частота центра полосы (предполагается, что в пределах полосы функция Планка практически не зависит от частоты).

Интеграл определяется формулами (2) или (4).

Как следует из выражения (8), величина теряемого оптико-акустической камерой потока радиации зависит от температуры камеры и холодильника, площади окна камеры, спектральных характеристик и толщины слоя газа в камере. Таким образом, при наличии неизменных тепловой проводимости, теплоемкости и электро-акустических свойств камеры, величина отрицательного оптико-акустического эффекта прямо пропорциональна площади окна камеры.

Правильный выбор температур T и T_0 очень важен, так как он определяет величину сигнала, развиваемого камерой, и во многих случаях — избирательность. В работах М. Л. Вейнгерова и его сотрудников температура оптико-акустической камеры T была равна температуре

---

* Указанные допущения приводят, естественно, к максимально возможной величине оптико-акустического эффекта. Точный учет отражения окон камер и поверхности холодильника достаточно затруднителен. В первом приближении (при небольшом коэффициенте отражения холодильника) можно считать, что теряемый камерой поток радиации прямо пропорционален коэффициенту поглощения поверхности холодильника.

окружающей среды, а температура холодильника T_0 соответствовала температуре применявшихся твердой углекислоты или жидкого воздуха. Однако с технической точки зрения подобный выбор температур неудобен, так как осуществление на практике непрерывно действующего холодильника с такой низкой температурой затруднительно. Автору [11] удалось показать, что наличие низкотемпературного холодильника не является обязательным. Можно поддерживать холодильник при комнатной температуре, а оптико-акустическую камеру слегка нагреть, поместив ее в термостатированный объем. Пусть, например, камера с диаметром окна 20 *мм* заполнена метаном, причем толщина слоя равна 0,3 *см*, температура камеры T=325° К (52° С), температура холодильника T_0=285° К (12° С). При этих условиях, принимая, что отражение от окна и поверхности холодильника уменьшает излучение камеры наполовину (так же, как и в предыдущих примерах), получим, что в пределах полосы метана 7,65 *мк* камера теряет поток радиации, приблизительно равный $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ *вт*. Если сравнить эту величину с величиной потока радиации, поглощаемого этой же камерой при положительном оптико-акустическом эффекте, окажется, что сигнал, развиваемый камерой, заполненной метаном, при отрицательном оптико-акустическом эффекте всего в 8 раз меньше сигнала при положительном эффекте.

Можно привести аналогичные примеры для случаев заполнения камеры другими газами, причем соотношение может оказаться даже более благоприятным, чем при заполнении метаном.

Нетрудно показать, что для получения достаточной величины отрицательного оптико-акустического эффекта можно ограничиться перепадом температуры между камерой и холодильником всего в несколько градусов.

Опытным путем трудно точно воспроизвести принятые в расчете условия, вследствие чего нельзя ожидать полного совпадения данных опыта и расчета. Поэтому следует считать удовлетворительным, если данные расчета дают правильный порядок величины. Опыты, проведенные при условиях, более или менее близких к расчетным, с рядом газов (метаном, этиленом, углекислым газом, пропаном), показали, что сигналы, развиваемые оптико-акустической камерой при отрицательном эффекте, в 10—20 раз меньше сигналов, развиваемых при положительном эффекте, и являются вполне достаточными для надежных измерений при сравнительно простой измерительной схеме.

Особо следует отметить, что при отрицательном оптико-акустическом эффекте почти не возбуждается излучение коротковолновой части спектров анализируемых газов, что очень важно, когда необходимо использовать только длинноволновую инфракрасную область. Например, сигнал, развиваемый камерой на полосе 3,31 *мк* метана при отрицательном эффекте, составляет десятые доли процента от сигнала, развиваемого этой же камерой при положительном оптико-акустическом эффекте.

ГАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Функцию, связывающую напряжение, развиваемое оптико-акустической камерой, с концентрацией анализируемого газа в рабочей кювете, часто называют газовой характеристикой оптико-акустического газоанализатора. Для простейшей и наиболее распространенной схемы газоанализатора (рис. 1) можно принять (пренебрегая некоторыми малосущест-

венными вторичными эффектами), что газовая характеристика прямо пропорциональна разности потоков радиации, поглощенных в рабочем и сравнительном лучеприемниках оптико-акустической камеры. Удобно рассматривать так называемое отношение сигнала от газа к сигналу от полного потока, равное отношению разности потоков радиации, поглощенных в обоих лучеприемниках, к потоку, поглощенному в сравнительном лучеприемнике, так как эту величину легко сопоставить с экспериментом. Обозначим это отношение через F. Если принять, что потоки

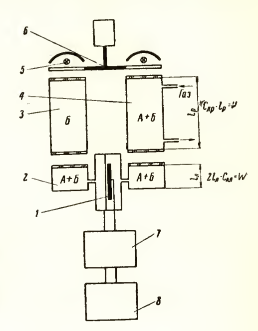


Рис. 1. Простейшая схема оптико-акустического газоанализатора

1 — микрофон; *2* — лучеприемник оптико-акустической камеры; *3* — сравнительная кювета; *4* — рабочая кювета; *5* — источник радиации; *6* — обтюратор с двигателем; *7* — усилитель; *8* — индикатор; А — анализируемый газ, Б — непоглощающая примесь

радиации проходят через каждый из оптических каналов один раз, а оставшиеся непоглощенными части потоков тем или иным способом устраняются, то F оказывается равным

$$F = \frac{\int I_\nu \left[1 - e^{-k_u(\nu)\, u}\right]\left[1 - e^{-k_w(\nu)\, w}\right] d\nu}{\int I_\nu \left[1 - e^{-k_w(\nu)\, w}\right] d\nu}, \qquad (9)$$

где u — эквивалентная толщина слоя газа на пути потока радиации в рабочей кювете;

w — то же в лучеприемнике оптико-акустической камеры.

В общем случае

$$k_u(\nu) \neq k_w(\nu),$$

где индекс u означает газ в рабочей кювете, индекс w — газ в оптико-акустической камере.

Интегрирование распространяется на интервал частот, соответствующий достаточно интенсивным полосам поглощения газа в пределах частот, испускаемых источником радиации. Часто можно принимать, что газ обладает только одной интенсивной полосой поглощения в рабочем интервале частот, вследствие чего допустимо считать

$$I_\nu \cong I_{\nu_0} = \text{const}.$$

Если поглощение радиации в лучеприемнике подчиняется закону линейного поглощения (2), F не зависит от толщины слоя газа в лучеприемнике w

$$F \cong \frac{1}{\alpha} \int k_w(\nu) \left[1 - e^{-k_u(\nu) u}\right] d\nu, \tag{10}$$

где α, как и раньше, — интегральная интенсивность полосы поглощения.

В том случае, когда поглощение в слоях толщиной u, w и $u + w$ подчиняется закону квадратного корня (4), функция F имеет вид

$$F \cong 1 + \sqrt{r} - \sqrt{1 + r}, \tag{11}$$

где

$$r = \frac{u}{w}.$$

Если поглощение радиации в слое толщиной u подчиняется закону линейного поглощения (2), а в слое w — закону квадратного корня (4), F оказывается равным

$$F \cong 0{,}245 \frac{\sqrt{\alpha p w \sqrt{m}}}{\sqrt{\delta}} \cdot r. \tag{12}$$

Полезно отметить, еще один частный случай, когда поглощение радиации в слое u подчиняется закону квадратного корня (4), а в слое w — закону квадратного корня, но с несколько меньшим, чем в (4) численным коэффициентом. Этот случай может иметь место у сильно поглощающих газов (CO_2), когда толщина слоя газа в оптико-акустической камере несколько превышает верхний предел применимости формулы (4). При этих условиях

$$F \cong 1 + \sqrt{2r} - \sqrt{1 + r}. \tag{13}$$

Данные автора, а также Герловина и Слободской [12], по определению F для CO_2 удовлетворительно описываются формулой (13) в довольно широких пределах изменения u и w.

Опыт показывает, что формулы (10), (11) и (12) обычно дают существенно завышенную величину F по сравнению с измерениями. Это, на наш взгляд, непосредственно связано с несоблюдением основной предпосылки, сделанной при выводе формулы (9) — однократности прохождения потока радиации сквозь оптическую систему газоанализатора.

Большинство оптико-акустических газоанализаторов имеет оптическую систему, в которой повторные прохождения непоглощенной и нерассеянной части потока радиации вполне вероятны. К сожалению, точный расчет таких оптических систем обычно едва ли возможен, поэтому придется воспользоваться упрощающими предпосылками, критерием возможности применения которых будет служить совпадение результатов расчета и эксперимента.

Будем считать, во-первых, что в оптических системах газоанализатора существуют только параллельные потоки радиации, распространяющиеся вдоль оптических осей систем, независимо от того, являются ли эти потоки первичными или остаточными, во-вторых, что окна камер полностью пропускают падающие на них потоки радиации. Второе до-

пущение ближе всего к действительности для замкнутых оптических систем, в которых вследствие многократных отражений кажущийся коэффициент пропускания окон заметно больше истинного.

Для приблизительной оценки числа дополнительных прохождений, которое следует принимать в расчет, можно воспользоваться тем обстоятельством, что относительное поглощение потока радиации в пределах полосы при толщине слоя газа, равной верхнему пределу применимости формулы (4), составляет приблизительно 40%. Так как концентрацию анализируемого газа в оптико-акустической камере в ряде случаев целесообразно принимать близкой к верхнему пределу применимости закона квадратного корня (4), то, допуская, что и при большей толщине слоя газа поглощение подчиняется этому закону, получим, что при 4—5-кратной толщине в пределах полосы будет поглощено 80—90% первоначального потока радиации.

Учитывая, что часть потока радиации (минимум 10—20%) будет рассеяна в системе, можно считать, что наибольшее число повторных прохождений N, которое следует принимать в расчет, не превосходит 3—4.

Опыт показывает, что при практически замкнутой оптической системе газоанализатора, когда потери радиации минимальные, число повторных прохождений не превышает 2—3. При этих условиях, если поглощение в слое u газа в рабочей кювете при первом прохождении соответствует линейному закону (2), а в слое w газа в лучеприемнике оптико-акустической камеры — закону квадратного корня (4), F приблизительно равно (предполагается, что полуширина δ вращательных линий в рабочей кювете и оптико-акустической камере одинакова)

$$F \cong \frac{1}{\sqrt{N+1}} \left\{ \frac{0{,}245 \sqrt{\alpha p \psi \sqrt{m}}}{\sqrt{\delta}} + \frac{1}{2} \left[\sum_{t=1}^{N} \left(\frac{2t+1}{\sqrt{t}} - \frac{2t+1}{\sqrt{t+1}} \right) - 1 \right] \right\} \cdot r. \qquad (14)$$

Таким образом, учет повторных прохождений в области линейного поглощения показывает, что линейность функции F сохраняется, а изменяется (уменьшается) чувствительность газоанализатора по газу.

Попутно отметим, что отношение коэффициентов при r в формулах (12) или (14) для различных газов при соответственно равных u и w дает отношение пороговой чувствительности газоанализатора к этим газам.

В области закона квадратного корня (4) функция F составляет

$$F \cong \frac{1}{\sqrt{N+1}} \left\{ 1 + \sqrt{r} - \sqrt{1+r} + \frac{1}{2} r \sum_{t=1}^{N} \left(\frac{2t+1}{\sqrt{t}} - \frac{2t+1}{\sqrt{t+1}} \right) - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{8} r^2 \sum_{t=1}^{N} \left[\frac{(2t+1)^2}{t^{3/2}} - \frac{(2t+1)^2}{(t+1)^{3/2}} \right] \right\}. \qquad (15)$$

При $N = 3$, например, формула (14) принимает вид

$$F \cong 0{,}5 \left[\frac{0{,}245 \sqrt{\alpha p \sqrt{m}\, w}}{\sqrt{\delta}} + 0{,}53 \right] \cdot r. \qquad (14')$$

Для обеспечения нормальной работы газоанализатора необходимо иметь достаточно большую величину F (обычно ее принимают в преде-

лах 0,1—0,2), достаточную величину отношения сигнала от полного потока к суммарной электрической и акустической помехе *.

Полезно иметь также линейную зависимость F от концентрации анализируемого газа в рабочей кювете. Последнее условие определяет постоянство чувствительности по газу во всем диапазоне измерений, что очень существенно с точки зрения уменьшения погрешности газоанализатора. Кроме того, при соблюдении этого условия нетрудно получить равномерную шкалу газоанализаторов с измерительной схемой непосредственного отсчета, которые составляют немалую часть из общего количества существующих оптико-акустических газоанализаторов.

Для обеспечения достаточной величины отношения сигнала от полного потока к суммарной помехе необходимо установить такую концентрацию газа в оптико-акустической камере, при которой поглощается достаточный поток радиации. Однако при увеличении концентрации газа в оптико-акустической камере выше оптимального диапазона величина F заметно уменьшается. При уменьшении концентрации ниже этого диапазона величина сигнала, развиваемого камерой, также заметно уменьшается, тогда как одновременного увеличения F не происходит, потому, что в соответствии с формулой (10) F при линейном поглощении не зависит от w.

Наиболее выгодной областью значений w является область закона квадратного корня (в ряде случаев ближе к верхней границе его применимости). Наибольшая толщина слоя газа в рабочей камере $u^{\text{лин}}_{\text{пред}}$, при которой функция $F(u)$ остается еще линейной, определяется следующей приближенной формулой

$$u^{\text{лин}}_{\text{пред}} \cong \frac{4w}{\left[1+0{,}49\sqrt{\dfrac{p\,\alpha\sqrt{m\,w}}{\delta}}\right]^2}. \qquad (16)$$

При $u^{\text{лин}}_{\text{пред}} \ll w$ формула (16) совпадает с формулой (1).

Чтобы уверенно пользоваться линейным поглощением в рабочей кювете для разработки газоанализаторов, необходимо показать, что при этом можно получить величину F в необходимых пределах для всех рассматриваемых газов. К сожалению, в полном объеме такие данные пока еще не собраны, однако расчет и эксперимент показывают, что для многих газов (например, таких как CO_2, CO, CH_4) указанное выше требование можно удовлетворить.

Действительно, если принять, что верхний предел измерения газоанализатора соответствует

$$u^{\text{лин}}_{\text{пред}} = \frac{1}{2}\,u^{\text{лин}}_{\text{макс}},$$

определяемому формулой (1), что заведомо меньше, чем дает расчет по формуле (16), то выражение

$$F \cong \frac{\sqrt{\dfrac{w}{u^{\text{лин}}_{\text{макс}}}+0{,}53}}{4\,\dfrac{w}{u^{\text{лин}}_{\text{макс}}}}, \qquad (17)$$

---

* Вопросы, связанные с юстировкой анализаторов, здесь не рассматриваются.

полученное из формулы (14) при $N=3$, показывает, что $F>0{,}1$ вплоть до $\frac{w}{u_{\text{макс}}^{\text{лин}}} = 8-9$.

Существенное значение полученные результаты могут иметь в газоанализаторах для анализа сравнительно малых концентраций соответствующих газов, так как при этом можно обеспечить минимально-допустимую длину рабочей камеры, тем самым, помимо, всего, ограничивая габариты газоанализатора. Для газоанализаторов, рассчитанных на большие концентрации (20% и более) сильно-поглощающих газов (например, CO_2), использование линейной области ограничивается трудностью изготовления рабочих кювет весьма малой длины (<0,5 *мм*).

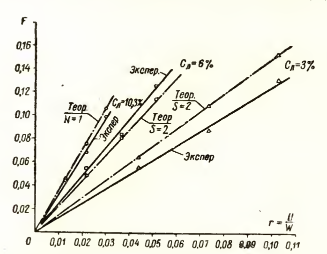


Рис. 2. Графики функции $F\left(\frac{u}{w}\right)$ для макета оптико-акустического газоанализатора на CO_2 со шкалой 0÷0,05%. Длина рабочей кюветы — 60 *мм*; глубина лучеприемников оптико-акустической камеры — 5 *мм*
$C_л$ — концентрация CO_2 в оптико-акустической камере

На рис. 2 приведены в качестве примера графики функции $F\left(\frac{u}{w}\right)$ для макета газоанализатора типа ОА 2210 со шкалой 0—0,05% CO_2, построенные на основании расчетных и экспериментальных данных (расхождение между которыми в наихудшем случае не превышает 15% относительных). Нетрудно заметить, что в пределах погрешности анализа контрольных газовых смесей функция $F\left(\frac{u}{w}\right)$ аппроксимируется прямой линией. Выбранная длина рабочей кюветы указанного газоанализатора (причем, не наименьшая из возможных) составляет 80 *мм*, что примерно в три раза меньше длины рабочей кюветы ряда иностранных и отечественных газоанализаторов с аналогичными пределами измерения, не имеющих к тому же равномерной шкалы.

Функция F для газоанализатора, основанного на отрицательном оптико-акустическом эффекте (рис. 3), может быть выражена формулой, аналогичной формуле (9), где вместо интенсивности излучения $I_ν$ источника радиации подставлена разность интенсивностей излучения абсолютно черного тела при температуре оптико-акустической камеры и рабочей кюветы T и при температуре «холодильника» T_0. При этом допу-

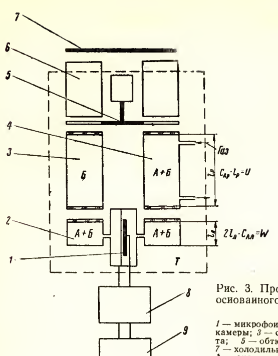


Рис. 3. Простейшая схема газоанализатора, основанного на отрицательном оптико-акустическом эффекте

1 — микрофон; *2* — лучеприемник оптико-акустической камеры; *3* — сравнительная кювета; *4* — рабочая кювета; *5* — обтюратор с двигателем; *6* — светопровод; *7* — холодильник; *8* — усилитель; *9* — индикатор. А — анализируемый газ; Б — непоглощающая примесь; Т — температура оптико-акустического блока; T_0 — температура холодильника (или окружающей среды)

скается, что холодильник является абсолютно черным телом. Если возбуждена только одна колебательно-вращательная полоса анализируемого газа, то функция F для такого газоанализатора определяется в соответствующем интервале толщины слоев газа одной из формул (10), (11), (12) и (13), так как повторные прохождения радиации отсутствуют. Следовательно, чувствительность такого газоанализатора по газу при указанных выше допущениях может оказаться несколько больше чувствительности обычного оптико-акустического газоанализатора.

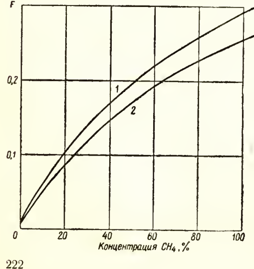


Рис. 4. Градуировочные кривые макета газоанализатора, основанного на отрицательном эффекте (*1*) и с накаленными источниками радиации (*2*).

Длина рабочей кюветы — 10 *мм*, глубина лучеприемников оптико-акустической камеры — 25 *мм*;

Оптико-акустическая камера заполнена чистым метаном.

Проведенные нами опыты на макете газоанализатора на метан показали, что, действительно, при прочих равных условиях, функции F для случаев использования положительного и отрицательного оптико-акустических эффектов приблизительно одинаковы, причем при отрицательном эффекте значения F оказываются несколько бо́льшими (рис. 4).

ОБ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Высокая избирательность оптико-акустических газоанализаторов определяется специфичностью колебательно-вращательных спектров различных газов. Однако ряд причин ограничивает избирательность. К числу их относятся следующие:

1) наличие в газовой смеси, заполняющей оптико-акустическую камеру, одного или нескольких мешающих компонентов анализируемой смеси, поглощающих инфракрасную радиацию;

2) влияние на тонкую структуру полос поглощения анализируемого газа других компонентов смеси;

3) частичное или полное перекрывание полос поглощения определяемого и мешающих компонентов анализируемой смеси в рабочем участке спектра.

Первая из указанных причин в особенности относится к углекислому газу, который, будучи сильнопоглощающим веществом, имеется в окружающем воздухе в количестве, во много раз превышающем его допустимое содержание как примеси в оптико-акустической камере. Пусть, например, в камере, заполненной смесью метана с азотом при толщине слоя метана 0,3 *см* (что соответствует 30% при глубине лучеприемника 5 *мм*), содержится 10^{-4} *см* углекислого газа (0,01% при указанной глубине лучеприемника). Расчет по формулам (4) и (2) показывает, что на долю углекислого газа приходится около 2% сигнала от полного потока. Следовательно, если диапазон измерения газоанализатора соответствует $F = 0{,}10$ и если содержание углекислого газа в анализируемой смеси меняется в широких пределах, то его влияние может составить до 20% от диапазона измерения.

Применение фильтровых кювет, заполненных мешающим компонентом, и очистка газовых смесей, предназначенных для заполнения камер, дают возможность практически устранить эту причину.

Вторая причина ограничения избирательности обусловлена тем, что полуширина вращательных линий колебательно-вращательных полос поглощения анализируемого газа зависит от рода неопределяемого газа. Для некоторых газов эта зависимость невелика, но бывают случаи (например, смесь углекислого газа с водородом), когда влияние примеси существенно. В настоящее время нет средств или приемов, с помощью которых можно было бы полностью скомпенсировать или устранить это явление, кроме применения линейного поглощения в рабочей кювете, так как при этом величина развиваемого сигнала не зависит от полуширины линий анализируемого газа в рабочей кювете.

Третья из указанных причин ограничения избирательности наиболее широко известна. К сожалению, методов расчета влияния неизмеряемых компонентов при наличии перекрывающихся спектров пока не существует. Для получения необходимой степени избирательности в настоящее время пользуются целым рядом способов, иногда достаточно сложных, рассмотрение которых выходит за рамки настоящей работы.

Важно отметить, что почти во всех приборах, обладающих повышенной избирательностью, используется тот же участок инфракрасного спектра, что и в более простых оптико-акустических газоанализаторах. Однако уже имеющиеся работы по отрицательному оптико-акустическому эффекту дают основание утверждать, что использование более длинноволнового участка инфракрасного спектра может привести к облегчению путей повышения избирательности для ряда конкретных аналитических задач.

Дело в том, что полосы поглощения многих газов (в частности, углеводородов) в ближней инфракрасной области перекрываются значительно сильнее, чем в дальней, так как последние обусловлены колебаниями связей групп атомов в молекуле, частоты которых обычно больше отличаются друг от друга для разных молекул, чем частоты колебаний связей отдельных атомов (например, группы С—Н), соответствующие ближней инфракрасной области. Таким образом, при решении задач, связанных с раздельным анализом газов с перекрывающимися спектрами, в первую очередь следует выбрать рабочий участок спектра, где перекрывание наименьшее, а затем уже принимать ту или иную схему газоанализатора.

Работа в дальней инфракрасной области пока наталкивается на некоторые технические затруднения, вызванные узким ассортиментом материалов для изготовления окон камер, однако эти затруднения вполне преодолимы.

Возможность практического использования дальней инфракрасной области (с помощью отрицательного оптико-акустического эффекта, или каким-либо другим способом) заслуживает в связи с вышеизложенным самого пристального внимания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Степанов, О. П. Гирин. ЖЭТФ. **20** (1950) 10. С. 947.
2. А. О. Салль. ЖТФ. **26** (1956) 1. С. 157.
3. Н. А. Панкратов. «Оптико-механическая промышленность». 1957. 2. С. 16
4. R. Kaiser. „Canad. Journ. Physics“. **37** (1959) 12. С. 1499.
5. R. Ladenburg, F. Reiche. „Ann. d. Physik“. **42** (1913) 11. С. 181—209, 188—196.
6. D. Dennison. „Phys. Rev.“. **31** (1928) 4. С. 503.
7. W. Elsasser. Heat transfer by infrared radiation in the atmosphere.— „Harvard Meteor. Studies“. № 6. 1942.
8. П. И. Бреслер. «Оптика и спектроскопия». **7** (1959) 5. С. 608—615, 616—620.
9. А. О. Салль. ЖТФ. **29** (1959) 3. С. 324.
10. М. Л. Вейнгеров, Я. И. Герловин, Н. А. Панкратов. «Оптика и спектроскопия». **1** (1956) 8. С. 1023.
11. П. И. Бреслер. «Оптика и спектроскопия». **5** (1958) 2. С. 220.
12. Я. И. Герловин, П. В. Слободская. «Оптика и спектроскопия». **7** (1959) 1. С. 105.

А. О. САЛЛЬ

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

ПОГРЕШНОСТЬ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИНФРАКРАСНЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Погрешность инфракрасных газоанализаторов вызывается следующими основными причинами: изменением содержания неопределяемых компонентов в анализируемой смеси; неодинаковым изменением сравниваемых потоков радиации при изменении напряжения сети и температуры прибора; наличием помех на входе измерительной схемы газоанализатора (включая приемник радиации); погрешностью самопишущего прибора; погрешностью химического анализа контрольных газовых смесей; изменением атмосферного давления; погрешностью отсчета по шкале газоанализатора и т. п.

Почти все перечисленные выше составляющие погрешности инфракрасного газоанализатора зависят не только от выбора принципиальной схемы измерения, но и от длины абсорбционной (рабочей) камеры, заполняемой анализируемой газовой смесью [4, 5, 7]. Погрешность оптико-акустического газоанализатора, являющегося частным случаем инфракрасных газоанализаторов, зависит также и от параметров оптико-акустического приемника радиации, длины фильтровой камеры и от свойств газовой смеси, которой они заполнены [13, 17, 19].

Для облегчения разработки промышленных газоанализаторов во многих случаях можно рассчитывать погрешность и определять оптимальные значения основных параметров газоанализаторов.

Погрешность, вызванная изменением концентрации поглощающего радиацию мешающего компонента в анализируемой смеси, зависит от удельных показателей поглощения $\varkappa(\nu)$ и $\varkappa_м(\nu)$ — определяемого и мешающего компонентов (ν — волновое число). Для уменьшения этой составляющей погрешности при проведении анализа обычно удается выделить только ту достаточно узкую область спектра, в которой отношение удельных показателей поглощения $\varkappa_м(\nu)$ и $\varkappa(\nu)$ минимально или близко к минимальному. Это можно осуществить с помощью монохро-

матора, избирательных твердых или газовых фильтров или с помощью избирательного оптико-акустического приемника радиации. Такое выделение сравнительно легко осуществляется при анализе газов со слабо налагающимися спектрами поглощения (например, при раздельном анализе CO, CO_2 и CH_4). Обозначим через ν_0 такое значение волнового числа, при котором отношение $\varkappa_м(\nu)/\varkappa(\nu)$ становится минимальным. Тогда для этой составляющей погрешности удобно пользоваться соотношением

$$\Delta C = a\left[\frac{\varkappa_м(\nu_0)}{\varkappa(\nu_0)}\right]c_м, \qquad (1)$$

где $c_м$ — изменение концентрации определяемого компонента в анализируемой смеси.

Коэффициент пропорциональности a зависит от выбора принципиальной схемы измерения и элементов конструкции газоанализатора. При применении в газоанализаторе монохроматических потоков можно использовать одну из линий поглощения определяемого компонента. В идеальном случае, когда спектральная ширина щели монохроматора меньше ширины линий, этот числовой множитель приблизительно равен единице [14]. В спектрофотометрах со спектральным интервалом, в несколько раз превышающим полуширину линии, значение коэффициента a достигает нескольких единиц. Для оптико-акустических газоанализаторов значение a обычно лежит в пределах от нескольких единиц до одного-двух десятков [14].

Оптико-акустический газоанализатор обладает достаточно высокой избирательностью. Например, в разработанном в СКБ аналитического приборостроения АН СССР газоанализаторе типа ОА-2309, со шкалой от 0 до 1% метана, при изменении в анализируемой смеси концентрации окиси углерода и двуокиси углерода от 0 до 100%, возникающая погрешность не превышает 0,02% метана, т. е.

$$a\left[\frac{\varkappa_м(\nu_0)}{\varkappa(\nu_0)}\right] \leqslant 2 \cdot 10^{-4}.$$

Такое значение достигается, если концентрация окиси углерода и двуокиси углерода в лучеприемнике меньше одной тысячной объемного процента. Во избежание ухудшения избирательности при большей концентрации примесей окиси и двуокиси углерода в газовой смеси, заполняющей лучеприемник, на пути потока радиации устанавливается десятимиллиметровая фильтровая камера, заполненная смесью этих компонентов.

При изменении содержания неопределяемых компонентов в анализируемой смеси удельный показатель поглощения определяемого компонента изменяется. Для уменьшения этой погрешности длину L рабочей камеры уменьшают настолько, что произведение максимального значения натурального удельного показателя поглощения на величину Lc станет соизмеримым с единицей.

При этом увеличение поглощения радиации на крыльях линий поглощения при увеличении ширины линии значительно скомпенсируется уменьшением поглощения центральными частями линий и погрешность тем самым уменьшится в несколько раз. Благодаря этому в оптико-акустических газоанализаторах ОА-2109, ОА-2209 и ОА-2309 [18] составляющая погрешности, обусловленная изменением поглощения определяемого компонента при изменении состава анализируемой смеси, обычно не превышает 2—3% от верхнего предела измерения.

Спектр поглощения газа состоит из большого числа линий различной интенсивности. Обозначим максимальное значение натурального удельного показателя поглощения через $\varkappa'_{\text{макс}}$. Порогом чувствительности газоанализатора обычно называют такое минимальное изменение концентрации определяемого компонента в анализируемой смеси, которое может быть зарегистрировано прибором. Как показали исследования, проведенные в СКБ аналитического приборостроения АН СССР еще в 1950 г., порог чувствительности газоанализатора обратно пропорционален длине L пути луча в рабочей камере. Учитывая это, для порога чувствительности $\Delta c_{\text{п}}$ можем написать

$$\Delta c_{\text{п}} = \frac{\text{const}}{L} = \frac{b\sqrt{\alpha^2 + \gamma^2}}{\varkappa_{\text{макс}} L}. \tag{2}$$

Остановимся подробнее на параметрах α, γ и b, входящих в формулу (2).

Сравниваемые потоки радиации двухлучевого газоанализатора при изменении напряжения питания прибора и его температуры изменяются неодинаково. Такие случайные неодинаковые изменения сравниваемых потоков вызывают появление ложного сигнала, который воспринимается регистрирующим прибором как следствие изменения концентрации определяемого компонента в анализируемой смеси. Параметр α в первом приближении равен отношению величины неконтролируемых случайных изменений к величине одного из потоков. Для оптико-акустических газоанализаторов СКБ аналитического приборостроения значение параметра α составляет величину порядка одной тысячной.

Параметр γ равен отношению порога чувствительности приемника радиации к величине одного из сравниваемых потоков, воспринимаемых приемником. Элементы оптико-акустического приемника радиации желательно рассчитать таким образом, чтобы параметр γ был минимальным. Применявшиеся раньше способы описания работы оптико-акустического приемника радиации [2, 3, 6, 8, 9, 15, 16] не позволяли произвести расчет его основных параметров. Для этой цели в СКБ аналитического приборостроения [12] автором было предложено обобщенное уравнение теплопередачи. В результате анализа решения этого уравнения было выведено простейшее выражение для определения такой концентрации определяемого компонента в лучеприемнике, которая отвечает его максимальной чувствительности, т. е. минимальному значению γ

$$c_{\text{пр}} = \frac{\text{const}}{\varkappa' l} \geqslant \frac{1{,}8}{\varkappa' l}, \tag{3}$$

где l — глубина лучеприемного цилиндра.

Коэффициент пропорциональности при достаточно низкой частоте обтюрации равен 1,8 [17]. При глубине лучеприемного цилиндра 5 *мм* и частоте несколько герц, его значение возрастает до нескольких единиц [17]. При анализе газовых смесей с очень малым содержанием определяемого компонента ($\varkappa'_{\text{макс}} Lc \ll 1$) для приближенных расчетов можно считать, что натуральный удельный показатель поглощения $\varkappa$ для CH_4 равен одной сотой; для CO_2 — четырем сотым и для CO — двум сотым. Оптимальная концентрация в лучеприемнике при этом получается равной нескольким десяткам объемных процентов.

Если концентрацию определяемого компонента в лучеприемнике подобрать такой, чтобы поглощение радиации газом приближалось к равномерному и чувствительность его была максимально-возможной, то

для амплитуды звукового давления можно получить приближенное выражение, справедливое для лучеприемников любых форм. Анализ полученного решения, кроме того, позволяет получить простейшие приближенные формулы для расчета основных конструктивных параметров лучеприемника [17]. В частности, для амплитуды звукового давления p, возникающего в цилиндрическом лучеприемнике, в идеальном случае, т. е. при отсутствии пассивного предмикрофонного объема, было получено выражение

$$p = \frac{PQ}{T\sqrt{\left(8\pi\lambda\, l + \frac{12\pi\lambda\, r^2}{l}\right)^2 + (\omega\pi\, r^2 l c_v)^2}}, \qquad (4)$$

где Q — амплитуда периодического изменения выделяемого в лучеприемнике тепла при поглощении газом модулированного потока радиации;

P и T — давление и температура газа в лучеприемнике;

λ и c_v — теплопроводность и теплоемкость при постоянном объеме единицы объема газа, заполняющего лучеприемник;

r и l — радиус окна и глубина цилиндрического лучеприемника;

ω — круговая частота обтюрации.

Оптимальное значение $l_{\text{опт}}$ глубины лучеприемного цилиндра, отвечающее максимальной чувствительности приемника радиации, определяется формулой

$$l_{\text{опт}} = \frac{1{,}2\, r}{\sqrt[4]{1 + \left(\frac{\pi\, c_v r^2 f}{4\lambda}\right)^2}} \approx 1{,}4\sqrt{\frac{\lambda}{c_v f}}. \qquad (5)$$

Таким образом, при используемых обычно частотах обтюрации f и радиусах окна r, оптимальное значение глубины цилиндра прямо пропорционально квадратному корню из теплопроводности λ газовой смеси в лучеприемнике и обратно пропорционально корню из произведения теплоемкости c_v единицы объема газа на частоту f. При наличии пассивного предмикрофонного объема формула для оптимальной глубины лучеприемного цилиндра преобразуется к виду

$$l_{\text{опт}} = \text{const}\sqrt{\frac{\lambda}{c_v f}}. \qquad (6)$$

Коэффициент пропорциональности зависит от пассивного объема.

Для газоанализаторов с газовой компенсацией, предназначенных для анализа CO, CO_2 и CH_4 в результате расчетов было принято значение $l = 5$ *мм* [17, 19].

Вернемся к формуле (2), определяющей порог чувствительности газоанализатора. Для разработанных в СКБ аналитического приборостроения [11, 18] газоанализаторов с длиной L рабочей камеры, не превышающей нескольких сантиметров, благодаря рациональному выбору основных элементов приемника радиации, параметр γ, равный отношению шума к сигналу от полного потока, удалось сделать меньше α. Напомним, что параметр α, учитывающий неодинаковые изменения сравниваемых потоков, для газоанализаторов СКБ аналитического приборостроения составляет величину порядка одной тысячной.

Числовой множитель b определяется принципиальной оптической схемой и конструкцией газоанализатора [14]. Для идеального газоана-

лизатора, в котором используются монохроматические потоки, со спектральной шириной, меньшей чем ширина линии поглощения, этот коэффициент можно сделать равным единице, если выделить участок спектра в центре наиболее интенсивной линии поглощения [14]. При увеличении спектральной ширины щели до величины, в несколько раз большей ширины линии, числовое значение b увеличивается до нескольких единиц [14].

Если бы в оптико-акустическом газоанализаторе поглощение радиации определяемым компонентом происходило только одной линией поглощения, то численное значение b было бы равно двум [14]. В действительности полоса поглощения состоит из большого числа линий поглощения различной интенсивности. Вследствие того что в полосе, кроме интенсивных линий, имеются и линии слабой интенсивности, числовое значение b больше двух. Для двухатомных и линейных многоатомных молекул, таких, как у окиси азота, окиси углерода и двуокиси углерода, числовое значение этой постоянной не превышает трех — четырех. При анализе сложных органических соединений числовое значение b может быть большим [14].

Пользуясь формулой (2), можно в каждом конкретном случае рассчитать порог чувствительности газоанализатора. Как это видно из приведенной формулы, порог чувствительности зависит от отношения $\varkappa'_{\text{макс}}/b$. Это отношение играет роль усредненного по всему спектру удельного показателя поглощения определяемого компонента (параметр b показывает, во сколько раз средний удельный показатель поглощения меньше максимального, равного k_0). При оценке порога чувствительности газоанализатора удобно пользоваться этим отношением. Например, если лучеприемник глубиной 5 *мм* заполнен 30% метана, то отношение $\varkappa'_{\text{макс}}/b$ приблизительно равно 0,0025. При сорокамиллиметровой газовой рабочей камере и значении α, равном одной тысячной, порог чувствительности оказывается равным 0,01% CH_4. Верхний предел измерения такого газоанализатора равен 1% CH_4. Поэтому относительная погрешность, вызванная неодинаковым изменением сравниваемых потоков, составляет величину около 1% от верхнего предела измерения газоанализатора.

Для повышения чувствительности газоанализатора концентрацию определяемого компонента в лучеприемнике уменьшают до величины, определяемой соотношением

$$c_{\text{пр}} < \frac{0{,}5}{\varkappa'_{\text{макс}}\, l}. \qquad (7)$$

Численное значение отношения $\varkappa'_{\text{макс}}/b$ при этом можно сделать порядка одной сотой для метана, двух сотых — для окиси углерода и четырех сотых — для двуокиси углерода. Благодаря оптимальному выбору глубины лучеприемника и его заполнения, осуществленному еще в 1952—1953 гг., численные значения коэффициента b в приборах СКБ аналитического приборостроения в несколько раз меньше, чем у зарубежных приборов. Это позволило использовать в несколько раз меньшую длину L газовой рабочей камеры, чем у зарубежных образцов такой же чувствительности.

Показания газоанализатора зависят от величины отношения сигнала, возникающего в приемнике радиации при изменении концентрации определяемого компонента в анализируемой смеси, к сигналу от полного потока радиации [12, 13, 17]. Обозначим это отношение через F. Погреш-

ность газоанализатора также в значительной мере определяется величиной этого отношения [13]. Для оценки метрологических характеристик прибора этой величиной в СКБ аналитического приборостроения начали пользоваться уже в 1953—54 гг. В общем случае это отношение выражается формулой

$$F = \frac{\int_0^\infty I\,(1 - e^{-\varkappa' Lc})\,\varphi\, d\nu}{\int_0^\infty I\,\varphi\, d\nu}, \qquad (8)$$

где I — спектральная интенсивность потока радиации;

φ — спектральная чувствительность приемника радиации.

При $\varkappa'_{макс}\,Lc \ll 1$ можно пользоваться приближенной формулой

$$F = (1-\delta)(1 - e^{-\varkappa' Lc}) \approx (1-\delta)\,\varkappa' Lc = \frac{\varkappa'_{макс}\,Lc}{b}, \qquad (9)$$

где $\varkappa = \frac{\varkappa'_{макс}}{b(1-\delta)}$ — есть некоторый усредненный натуральный удельный показатель поглощения, а численный параметр δ учитывает отклонение поглощения радиации от экспоненциального закона. При строгом монохроматическом потоке δ равно нулю. Для оптико-акустических газоанализаторов δ лежит в пределах от 0,4 до 0,5.

При $\varkappa'_0\,Lc \gg 1$, подставляя в формулу (8) выражение для спектральной чувствительности $\varphi \approx (1 - e^{-2\varkappa' Lc_{пр}})$ [17] и считая, что поглощение радиации следует закону квадратного корня, получим [17] нижеследующее выражение

$$F = \sqrt{\frac{Lc}{2lc_{пр}}} + 1 - \sqrt{1 + \frac{Lc}{2lc_{пр}}}. \qquad (10)$$

Для любых значений произведения $\varkappa'_0 Lc$, комбинируя формулы (9) и (10), удалось найти простейшее приближенное выражение

$$Lc = \frac{b}{\varkappa_0}\cdot F + \left(F^2 + 2\sqrt{\eta}\,F\right)\cdot 2lc_{пр}, \qquad (11)$$

где η — отношение толщины пассивного слоя у окна лучеприемника к длине пути луча в нем. (Пассивным слоем называется тонкий слой газа у окна лучеприемной камеры, в котором почти все выделенное при поглощении радиации тепло отдается окну и не участвует в возбуждении звуковых колебаний [12]).

Выражения (9), (10) и особенно (11) были использованы при расчете оптимальных параметров оптико-акустических газоанализаторов с газовой компенсацией. Применение формулы (11) для газоанализатора с верхним пределом измерения 0,05% CO_2, разработанного в СКБ аналитического приборостроения, также дает хорошее совпадение с экспериментом.

С целью упрощения настройки и эксплуатации промышленных газоанализаторов в них желательно иметь строго равномерные шкалы. Шкалу газоанализатора можно выпрямить, уменьшая длину L рабочей камеры. Чтобы отношение сигналов F при этом не уменьшалось, необходимо одновременно уменьшать концентрацию определяемого компонента в лучеприемнике. В предельном случае поглощение радиации определяемым компонентом происходит почти пропорционально концен-

трации компонента в анализируемой смеси. В этом случае при достаточно малой длине рабочей камеры относительная погрешность, возникающая при пользовании равномерной шкалой, равна

$$\frac{\Delta c}{c_{\text{равн.шк.}}} \approx \text{const } F.$$

При строго монохроматическом потоке радиации коэффициент пропорциональности равен приблизительно 0,12 [17]. Для оптико-акустического газоанализатора коэффициент пропорциональности лежит в пределах от 0,2 до 0,3 [17].

Выпрямление шкалы путем уменьшения длины L газовой рабочей камеры, настолько, что F становится меньше 0,1, приводит к увеличению других составляющих погрешности газоанализатора и поэтому не всегда рационально.

Проведенные в СКБ аналитического приборостроения еще несколько лет назад теоретические исследования и расчеты показали, что для уменьшения погрешности газоанализатора компенсирующее изменение сравнительного потока желательно осуществлять изменением толщины слоя компенсирующей газовой смеси, т. е. применяя так называемый «нулевой способ измерения с газовой компенсацией». Концентрация определяемого компонента в анализируемой смеси находится по толщине слоя компенсирующей смеси, при которой сравниваемые потоки становятся одинаковыми. Такой способ также позволяет значительно выпрямить шкалу, но без уменьшения длины рабочей камеры.

Наиболее простой конструкцией обладает разработанная в СКБ аналитического приборостроения «отражающая» компенсирующая камера, в которой толщина слоя компенсирующей смеси изменяется путем перемещения отражающего штока. Эта конструкция и была применена в разработанных газоанализаторах с газовой компенсацией. Как показали расчеты, проведенные для такой конструкции компенсирующей камеры, оптимальное значение F, соответствующее минимальному значению погрешности, равно приблизительно трем десятым. Это значение, однако, трудно обеспечить при анализе смесей с малым содержанием метана, так как это потребовало бы значительного увеличения длин рабочих камер. В то же время, как показали расчеты, при уменьшении значения F до одной десятой численное значение погрешности увеличивается незначительно. Поэтому можно считать, что для рассматриваемых газоанализаторов с газовой компенсацией, допустимые значения F лежат в пределах от одной до трех десятых.

Определение оптимальных значений основных параметров (длин рабочих камер и состава смесей для их заполнения) для девяти пределов измерения и трех определяемых компонентов, т. е. для 27 типов газоанализаторов, чисто экспериментальным путем оказалось бы слишком трудоемким. Поэтому определение основных параметров было осуществлено расчетным путем. Полученные в результате расчета значения длин L рабочих камер, концентраций $c_{\text{пр}}$ определяемого компонента в газовых смесях, заполняющих приемники радиации, и концентрации $c_{\text{к}}$ определяемого компонента в компенсирующих камерах для различных пределов измерения приведены в таблице.

Три образца газоанализаторов трех различных типов (из 27) были изготовлены и проверены экспериментально в лаборатории. Результаты расчетов подтвердились. После этого чертежи всех 27 типов газоанализаторов были переданы в серийное производство. Опыт выпуска газоанализаторов на заводе также подтвердил правильность расчетов.

Основные параметры оптико-акустических газоанализаторов с газовой компенсацией (типов ОА-2109, ОА-2209 и ОА-2309)

Шкала газоанализатора, %	Определяемый компонент								
	окись углерода (ОА-2109)			двуокись углерода (ОА-2209)			метан (ОА-2309)		
	L, мм	$c_{пр}$, %	$c_к$, %	*L, мм*	$c_{пр}$, %	$c_к$, %	*L, мм*	$c_{пр}$, %	$c_к$, %
0—1	40	50	25	20	50	13	40	30	25
0—2	20	50	25	10	50	13	20	30	25
0—5	20	100	60	10	100	60	20	30	60
0—10	10	100	60	2	50	13	10	30	60
0—20	2	50	25	1	50	13	2	30	25
0—30	3	100	60	1	100	60	3	30	60
0—50	2	100	60	1	100	60	2	30	60
0—70	1	100	60	0,5	100	60	1	30	60
0—100	1	100	60	0,5	100	60	1	30	60

Остановимся на погрешности таких газоанализаторов. Если шкала газоанализатора градуирована в объемных процентах, то при изменении плотности анализируемой смеси показания прибора изменяются. Для уменьшения этого влияния в газоанализаторах с газовой компенсацией к компенсирующей камере подсоединяется дополнительный сильфон. Благодаря этому погрешность от изменения температуры и атмосферного давления уменьшается в два—два с половиной раза. Применение схемы газовой компенсации уменьшает влияние изменения концентрации определяемого компонента в окружающем воздухе, заполняющем промежутки между камерами. Необходимо заметить, что обе последние составляющие погрешности поддаются количественному расчету.

Относительная погрешность химического анализа градуировочных смесей обычно составляет величину порядка одного процента.

Таким образом, основные составляющие погрешности оптико-акустического газоанализатора с газовой компенсацией обычно не превышают следующих значений, выраженных в процентах от верхнего предела измерения газоанализатора:

Погрешность химического анализа градуировочных смесей	±1
Влияние неодинакового изменения сравниваемых потоков радиации, приводящее к нестабильности нулевой точки	±1
Погрешность, обусловленная ошибкой компенсирующего и регистрирующего устройств (в том числе и ошибка отсчета по шкале газоанализатора)	±1,7
Погрешность, вызванная изменением температуры окружающей среды (на ±10° С)	±1,3
Погрешность от изменения атмосферного давления (на ±10 *мм* рт. ст.)	±0,6

Используя приведенные численные значения для подсчета квадратичной погрешности как корня квадратного из суммы квадратов перечисленных составляющих, получим величину около ±4%.

Для выпускаемых серийно промышленных газоанализаторов максимально допустимое значение погрешности с достаточным запасом принято равным 5% от верхнего предела измерения.

Приведенное значение можно рассматривать только как максимально возможное для рассматриваемых 27 типов газоанализаторов. В большинстве случаев соотношение между концентрациями определяемого и неопределяемых компонентов в анализируемой смеси таково, что изменение содержания последних практически не изменяет показаний газоанализатора. Квадратичная погрешность в этом случае уменьшается до двух-трех процентов.

При количественной оценке погрешности часто указывают не полную суммарную квадратичную, а только градуировочную основную погрешность. Это особенно распространено в зарубежной практике. Эта погрешность составляет для приборов с газовой компенсацией величину порядка одного-двух процентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Л. Вейнгеров. «ДАН СССР». **19** (1938) 9. С. 687; «Изв. АН СССР». Сер. физ. **4** (1940) 1. С. 94; «Заводская лаборатория». **13** (1947) 4. С. 426.
2. М. Л. Вейнгеров. Докторская диссертация. ГОИ. 1940.
3. К. С. Вульфсон. Сб.: «Электронные и ионные приборы». Труды Всесоюзного электротехнического института. Вып. 41.— Госэнергоиздат. 1941. С. 319.
4. В. М. Чулановский, Н. П. Пенкин. «Изв. АН СССР». Сер. физ **11** (1945) 3. С. 206.
5. М. В. Савостьянова. «Изв. АН СССР». Сер. физ. **11** (1947) 4. С. 424.
6. M. Golay. „Rev. Sci. Instr.". **18** (1947) 5. С. 347; **20** (1949) 11. С. 816.
7. В. М. Чулановский. Введение в молекулярный спектральный анализ.— Гостехиздат. 1950.
8. Б. И. Степанов, О. П. Гирин. ЖЭТФ. **20** (1950) 10. С. 947.
9. P.-E. Weber. „Optik". A. **6** (1950) 3. С. 152.
10. В. А. Павленко. Сб.: «Новые теплоэнергетические приборы и регуляторы». Под ред. П. П. Кремлевского.— Машгиз. 1953.
11. В. А. Павленко. «Заводская лаборатория». **20** (1954) 7. С. 868.
12. А. О. Салль. ЖТФ. **26** (1956) 1. С. 157.
13. А. О. Салль. «Приборостроение». 1956. 6. С. 14.
14. А. О. Салль. «Приборостроение». 1956. 9. С. 12.
15. Н. А. Панкратов, Л. Н. Галкин. «Оптико-механическая промышленность». 1957. 1. С. 67.
16. Н. А. Панкратов. «Оптико-механическая промышленность». 1957. 2. С. 16; 1957. 3. С. 7; «Оптика и спектроскопия». **2** (1957) 5. С. 662.
17. А. О. Салль. ЖТФ. **29** (1959) 3. С. 330.
18. В. А. Павленко. Сб.: «Теплоэнергетические и химико-технологические приборы и регуляторы».— Машгиз. М.—Л. 1959. С. 96.
19. А. О. Салль. «Оптика и спектроскопия». **7** (1959) 3. С. 432.

Н. А. ПАНКРАТОВ, Л. М. ВИНОГРАДОВА

СЕЛЕКТИВНЫЕ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЕ ПРИЕМНИКИ РАДИАЦИИ С ОПТИЧЕСКИМ, ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИМ И КОНДЕНСАТОРНЫМ МИКРОФОНОМ

Чувствительным элементом оптико-акустических газоанализаторов является селективный оптико-акустический приемник, состоящий из двух основных частей — приемной камеры и микрофона. Принцип действия приемника поясняется рис. 1.

Селективная оптико-акустическая камера *1* заполняется поглощающим радиацию газом, температура и давление которого периодически меняются при освещении камеры модулированным потоком радиации. Колебания давления обнаруживаются микрофоном *2*. Давление в камере испытывает флюктуации, обусловленные статистическим обменом энергии между газом и стенками камеры. Отношение сигнала, развиваемого приемником под действием радиации, к шуму не должно ухудшаться применением того или иного микрофона: электродинамического [1], конденсаторного [2] или оптического [3], если микрофон правильно построен. Чувствительность приемника определяется качеством выполнения камеры и применяемого микрофона.

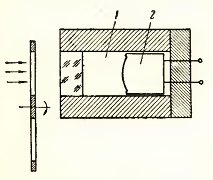


Рис. 1. Принципиальная схема приемника

С момента создания приемника М. Л. Вейнгеровым теории его действия был посвящен ряд работ [4—12], в которых в основном рассматривался лишь вопрос о возбуждении в камере звуковых колебаний под действием прерывистого потока радиации, и только в немногих — пороговая чувствительность, определяемая флюктуациями давления. Сообщений об экспериментальных исследованиях селективных приемников с

различными микрофонами с целью обнаружения предельно малых потоков, кроме двух работ авторов настоящей статьи, до сих пор не было.

Селективный оптико-акустический приемник, как и любой приемник, характеризуется удельной и пороговой чувствительностью и постоянной времени. Знание этих величин и умение управлять ими особенно важно для дальнейшего совершенствования и конструктивного упрощения оптико-акустических газоанализаторов, для уменьшения их инерционности и распространения оптико-акустического метода на область анализа микроконцентраций. Исследованию этих величин и посвящено настоящее сообщение. В описываемых ниже опытах был использован оптический микрофон, который ранее применялся в неселективных оптико-акустических приемниках.

ПРИЕМНИК С ОПТИЧЕСКИМ МИКРОФОНОМ

Принцип действия селективного оптико-акустического приемника с оптическим микрофоном поясняется рис. 2 и заключается в следующем [3, 14—16]. Камера *1* заполнена газом, способным поглощать инфракрасную радиацию. Пульсация его давления, возникающая под действием прерывистого потока радиации, воздействует на целлулоидную мембра-

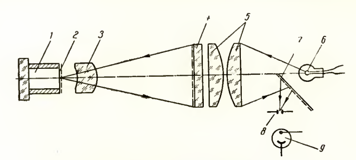


Рис. 2. Схема приемника с оптическим микрофоном

ну *2* микрофона, покрытую зеркальным слоем сурьмы и являющуюся одновременно стенкой камеры. Мембрана устанавливается перед объективом *3*, в фокальной плоскости которого находится прозрачный стеклянный растр. *4*. Через растр на мембрану конденсором *5* проектируется изображение источника света *6*, которое затем, через вторую половину растра и зеркало *7*, отбрасывается в отверстие диафрагмы *8*, находящееся перед однокаскадным фотоумножителем *9* типа ФЭУ-2. Под действием пульсации давления газа мембрана колеблется, в результате чего изображение растра периодически смещается вдоль оптической оси, что вызывает колебание светового потока, направляемого от вспомогательного источника на фотоумножитель. В микрофоне применяется двухлинзовый склеенный объектив с относительным отверстием 1 : 20, с фокусным расстоянием 100 *мм* и полем зрения 25°. Конденсор состоит из двух плоско-выпуклых линз, одна из которых является параболической: фокус конденсора составляет 42,7 *мм*, числовая апертура — 0,44 и увеличение — 2. Штрихи растра шириной 0,1 *мм* нанесены на стеклянном диске диаметром 50 *мм*.

Устройство применявшихся камер видно из рис. 3. Полость *1* служит рабочим объемом, полость *2* представляет собой замембранный объ-

ем, имеющий форму кольцевого канала. На рисунке изображены также соединительный канал *3*, подмембранное кольцо и мембрана *4*, компенсационный канал *5*, входное окно *6*, защитное окно *7* и корпус камеры *8*. Для увеличения поглощения задняя стенка рабочего объема, показанная пунктиром, отполирована и покрыта зеркальным слоем алюминия; таким образом, эффективная толщина поглощающего слоя газа удваивается.

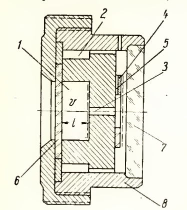


Рис. 3. Разрез камеры приемника

Постоянная времени селективных оптико-акустических камер

Для измерения постоянной времени камеры необходимо иметь широкополосный и достаточно чувствительный микрофон без завала на низких частотах вплоть до 5—7 *гц*. Ширина полосы чувствительности микрофона и усилителя соответственно составляли примерно $2 \cdot 10^4$ и $4 \cdot 10^3$ *гц*. Определение постоянной времени осуществлялось с помощью тауметра Толстого и Феофилова [17]. Постоянная времени измерялась для камер, которые отличались между собой величиной рабочего объема и родом заполняющего газа. В таблице приведены результаты измерений для двух камер. Глубина была выбрана такой, какая обычно применяется в газоанализаторах. Камеры заполнялись последовательно закисью азота и углекислым газом.

Размер входного окна, *мм*	Глубина рабочего объема, *мм*	τ, *сек* при заполнении камер	
		N_2O	CO_2
⌀20	10	0,04	0,03
6×7	3	0,003	0,003

Как видно из таблицы, для обоих газов получены близкие значения постоянной времени, так как оба газа имеют почти одинаковые теплоемкости и теплопроводности. Большое изменение постоянной времени наблюдается, если менять глубину камеры. Так, если глубина камер отличается только в 3 раза, то постоянная времени — примерно в 10 раз. Это объясняется тем, что при увеличении глубины камеры не только возрастает теплоемкость заключенного в ней газа, но и примерно во столько же раз уменьшается теплоотдача. Полученные величины постоянной времени расходятся с рассчитанной ранее в работе [4].

Для цилиндрической длинной камеры диаметром 1 *см*, заполненной углекислым газом, на основании указанных расчетов, постоянная времени получается равной примерно 0,5 *сек*, что на порядок превосходит наблюденные нами величины. Расхождение объясняется тем, что при подсчете не учитывались потери через торцовые поверхности камеры, так как глубина камеры предполагалась значительно больше ее диаметра.

Кроме того, не учитывалось, что вблизи окна тепла выделяется больше, чем в глубине камеры.

Полученные значения позволяют подсчитать общие потери тепла в камерах, которые будут учтены ниже при оценке удельной и пороговой чувствительности.

Шумы селективной камеры и оптического микрофона

Флюктуации давления газа в камере действуют на мембрану и вносятся оптическим микрофоном во входную цепь усилителя. Кроме этого шума, во входной цепи существуют шумы, обусловленные другими причинами: дробовым эффектом фототока, флюктуациями светового потока, шумом нагрузочного сопротивления и, при применении в оптическом микрофоне полупроводниковых приемников света, полупроводниковым шумом. Поэтому необходимо применять микрофон такой чувствительности, который под действием флюктуаций давления создавал бы во входной цепи шум, значительно превосходящий другие шумы.

Поскольку перечисленные шумы отличаются между собой по спектру, было проведено измерение распределения их по частотам в области от 10 до 1000 *гц* на специальной установке [13].

Результаты измерений распределения шумов камеры глубиной 3 *мм* и оптического микрофона по частотам представлены на рис. 4.

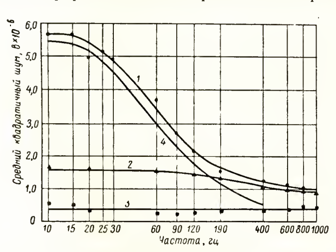


Рис. 4. Зависимость шума приемника с оптическим микрофоном от частоты

Кривая *1* представляет суммарный шум камеры и микрофона. Эта кривая получена путем непосредственных измерений шума на выходе приемника. Кривая *2* представляет собой суммарный шум без камеры, так как этот шум измерялся, когда вместо камеры к микрофону было приставлено плоское зеркало, причем постоянная засветка фотоумножителя была такой же, как и с камерой (около 0,012 *лм*). Кривая *3* — шум усилителя при выключенной лампочке оптического микрофона. Кривая *4* — собственный шум камеры ($\tau = 3 \cdot 10^{-3}$ *сек*).

Из рисунка видно, что шум цепи фотоумножителя, когда камера заменена жестко закрепленным зеркалом, падает с увеличением частоты.

На низких частотах (10—60 *гц*) суммарный шум значительно превосходит шумы в цепи фотоумножителя; на высоких частотах (100—1000 *гц*), наоборот, они почти не отличаются между собой — в этой области шум практически не зависит от частоты и обусловлен, по-видимому, дробовым эффектом и флюктуациями светового потока вспомогательного источника света. Таким образом, на низких частотах шум приемника определяется, главным образом, шумом камеры. Так, на частоте 10 *гц* шум камеры в 2,5 раза превосходит прочие шумы в цепи фотоумножителя. С ростом частоты доля шума, обусловленного флюктуациями давления, падает, что видно из кривой *4*, ординаты которой равны корням квадратным из разности квадратов ординат кривой *1* и кривой *2*.

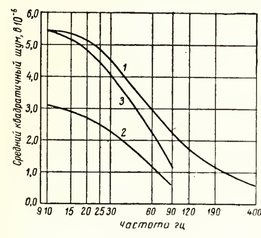


Рис. 5. Зависимость шума камер от частоты

На рис. 5 кривая *1* представляет шум камеры № 2, который был представлен на рис. 4 кривой *4*, а кривая *2* — шум камеры № 1. Постоянные времени этих двух камер сопоставлены в таблице. Кривая *3* служит для сравнения частотной зависимости шумов обеих камер. Она построена путем приведения ординаты кривой *2* при частоте 10 *гц* к ординате кривой *1* при той же частоте. Из этих кривых видно, что шум камеры № 1 падает с частотой быстрее, чем шум камеры № 2, что, впрочем, и понятно, так как постоянная времени камеры № 1 в 10 раз больше постоянной времени камеры № 2. Обе кривые удовлетворительно представляются законом

$$[1 + (\omega\tau)^2]^{-1/2}.$$

Кривая *1* несколько отклоняется от этого закона в области высоких частот, где, впрочем, мала точность измерения шума. Кривая *2*, наоборот, отступает от этого закона при низких частотах. Отступления, по-видимому, обусловлены неточностью измерений.

Спектральная и пороговая чувствительность селективного оптико-акустического приемника

Спектральная чувствительность приемника определяется главным образом спектром поглощения того газа, которым заполнена его камера. Именно селективность приемника, обеспечивает высокую избирательность оптико-акустических газоанализаторов, которые настроены на определение концентрации того или иного компонента газовой смеси. В этих случаях важно, чтобы приемник не поглощал радиацию вне полос поглощения газа, например стенками камеры. В противном случае возникающий неселективный оптико-акустический эффект может создать ложный сигнал в приемнике и газоанализаторе. В исследованных камерах неселективный оптико-акустический эффект был сведен до ми-

нимума тем, что задняя стенка камер была отполирована и покрыта отражающим слоем алюминия. Спектральная чувствительность такой камеры, заполненной CO_2, показана на рис. 6.

Для оценки пороговой чувствительности, соответствующей среднему квадратичному значению шума селективной камеры, в качестве эталонного источника радиации использовалась свеча Гефнера, излучение которой селективно. Доля поглощенной в камере энергии оценивалась следующим образом. Перед неселективным приемником радиации помещалась наполненная газом кювета, длина которой равнялась оптической длине камеры, и на расстоянии одного метра располагалась свеча Гефнера. Таким путем определялось поглощение радиации свечи газом, находящимся в кювете, а следовательно, и газом в камере.

В результате измерений было установлено, что в камере глубиной 10 *мм* (оптическая длина 20 *мм*) доля поглощенной энергии излучения свечи составляет только 13%; в другой камере (глубиной 3 *мм*) — 6%. Таким образом, с возрастанием глубины камеры в 3,3 раза поглощение увеличивается только в 2,2 раза.

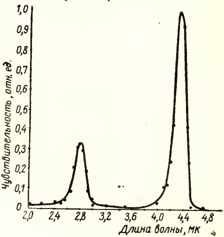


Рис. 6. Спектральная чувствительность камеры приемника

Измерение среднего квадратичного шума, а следовательно, и пороговой чувствительности, производилось следующим образом. Поток радиации от свечи Гефнера, расположенной на расстоянии одного метра от окна приемника, модулировался с частотой 10 *гц*. Перед приемником помещалась диафрагма диаметром 5 *мм*, так что в камеру приемника проходил поток, равный, примерно, $2 \cdot 10^{-5}$ *вт*. Сигнал приемника усиливался широкополосным усилителем и наблюдался с помощью осциллографа. Затем, с помощью фильтра с обратной связью, имевшего ширину полосы пропускания 0,15 *гц*, при длительном наблюдении визуально определялся пиковый шум. Из опытных данных известно, что величина среднего квадратичного шума примерно в пять раз меньше пикового шума [18]. Средний квадратичный шум, выраженный в ваттах, вычислялся исходя из того, что были известны: 1) сигнал, выраженный в делениях шкалы прибора, 2) поток радиации, вызывавший этот сигнал, и 3) средний квадратичный шум, выраженный в делениях шкалы прибора. Затем учитывалось поглощение радиации свечи Гефнера, происходившее в камере приемника.

В результате измерений было установлено, что с учетом поглощения радиации камера № 1 (более глубокая), имевшая бо́льший коэффициент поглощения и несколько меньшие тепловые потери, имеет средний квадратичный шум, соответствующий сигналу, вызываемому потоком, равным $3 \cdot 10^{-9}$ *вт*. Вторая камера оказалась грубее примерно в 2,5 раза. Такое расхождение чувствительности в пределах точности измерений согласуется с определенным выше поглощением и с тепловыми потерями. Если подсчитать средний квадратичный шум на основании полученных здесь величин тепловых потерь и коэффициентов поглощения по формуле (4) работы [9], то соответственно получим $4 \cdot 10^{-9}$ и $1 \cdot 10^{-8}$ *вт*, при ширине полосы наблюдения 0,15 *гц*.

Таким образом, проведенные ранее расчеты удовлетворительно согласуются с экспериментом.

ПРИЕМНИК С ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИМ МИКРОФОНОМ

Применение электродинамического микрофона в оптико-акустических приемниках существенно отличается от оптического и конденсаторного, поскольку электродинамический микрофон обладает высокой чувствительностью лишь на высоких частотах, где оптико-акустический эффект меньше [4, 19]. С помощью микрофона, однако, как будет показано ниже, обнаруживаются флюктуации давления и реализуется пороговая чувствительность камеры.

Высокая частота модуляции является более благоприятной с точки зрения техники усиления и при отстройке от вибраций в условиях эксплуатации.

Измерение спектра шума селективного оптико-акустического приемника с резонансным электродинамическим микрофоном

Измерение спектра шума производилось на установке, описание которой содержится в работе [13]. Полученные значения шума на выходе анализатора делились на коэффициент усиления всей схемы с поправкой, учитывающей роль делителя напряжения, состоящего из сопротивлений микрофона и трансформатора. Таким образом определялся шум на выходных зажимах микрофона. Затем полученные результаты сравнивались с шумами, подсчитанными по формуле Найквиста для динамического сопротивления микрофона.

Результаты измерений

На рис. 7 кривая *1* — наблюдаемый на опыте шум, кривая *2* — шум, рассчитанный по формуле Найквиста, для измеренного динамического сопротивления, прямая линия *3* — шум катушки микрофона, подсчитанный аналогичным образом. Как видно, максимумы кривых лежат в области 540—550 *гц* и почти совпадают по величине. Ниже резонанса кривая *2* идет параллельно оси абсцисс, так как сопротивление почти не зависит от частоты и определяется, главным образом, сопротивлением катушки (вносимое электрическое сопротивление мало, так как велико упругое сопротивление подвижной системы).

На более низких частотах кривая *1* несколько поднимается над кривой *2*, по-видимому, из-за имевшей место систематической ошибки при измерениях коэффициента усиления усилителя, величина которой не оценивалась.

На частотах ниже 150 *гц* измерения были затруднены, так как индуктивное сопротивление трансформатора падало и делалось меньше сопротивления микрофона. Расхождение кривых *1* и *2* в области резонанса лежит в пределах от 5 до 10% и обусловлено, по-видимому, неточностью в определении параметров схемы — ширины полосы анализатора спектра шума, коэффициента усиления усилителя, сопротивления микрофона и сопротивления трансформатора.

Полученный результат в пределах точности измерения находится в удовлетворительном согласии с обобщенной теоремой Найквиста [20]. Согласно этой теореме, тепловой шум в электрической системе, состоящей не только из электрических элементов цепи, таких, как сопротивле-

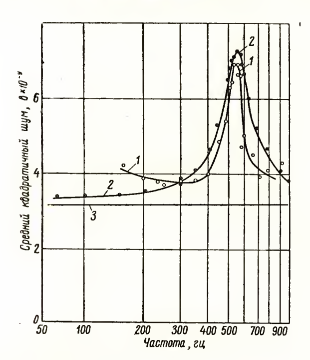


Рис. 7. Зависимость шума электродинамического микрофона от частоты

ния, катушки индуктивности и конденсаторы, но и включающей в себя также пассивные электрические, электроакустические или электромеханические элементы, например, антенны, микрофоны, гальванометры и т. д., находящиеся при одинаковой температуре T, может быть полностью определен путем замены этих пассивных систем эквивалентными электрическими схемами, имеющими ту же температуру.

На частоте резонанса напряжение шума, обусловленного вносимым электрическим сопротивлением, примерно в два раза превосходит шум катушки (сопротивление катушки составляет 150 *ом*). В этой области частот вносимое сопротивление определяется затуханием механической системы и заключается, главным образом, в трении катушки микрофона и мембраны о воздух или газ, которым заполнены камера и подмембранный объем микрофона. В этом можно убедиться, наблюдая изменение динамического сопротивления микрофона при изменении давления газа или воздуха в камере приемника. Такие измерения были проведены для нескольких приемников с резонансными электродинамическими микрофонами. Микрофон находился при этом в стеклянном баллоне, в котором менялось давление.

На рис. 8 показана зависимость сопротивления микрофона от частоты при разных давлениях газа. Из сравнения кривых видно, что с уменьшением давления максимум сопротивления микрофона возрастает

и смещается в сторону меньших частот. Кривая *5* на этом рисунке получена, когда микрофон находился не в баллоне, а в камере приемника.

Примерно так же, как меняется сопротивление, изменяется и шум, результаты исследований которого для микрофона приведены на рис. 9. Качественное сравнение кривых, приведенных на рис. 8 и 9, показывает, что шум и сопротивление изменяются примерно одинаково.

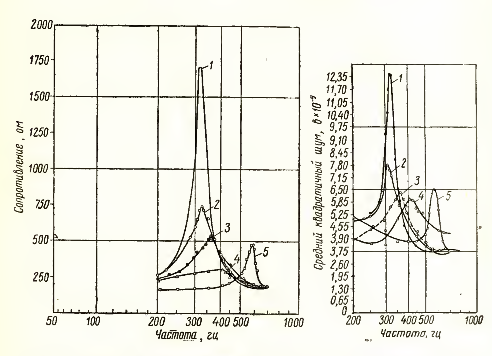


Рис. 8. Зависимость величины динамического сопротивления микрофона от частоты при разных давлениях

1 — 10 *мм* рт. ст.; *2* — 100 *мм* рт. ст.; *3* — 300 *мм* рт. ст.; *4* — 760 *мм* рт. ст.; *5* — 760 *мм* рт. ст. (при микрофоне, помещенном в камеру)

Рис. 9. Зависимость шума микрофона от частоты при разных давлениях

1 — 10 *мм* рт. ст.; *2* — 100 *мм* рт. ст.; *3* — 300 *мм* рт. ст.; *4* — 760 *мм* рт. ст.; *5* — 760 *мм* рт. ст. (при микрофоне, помещенном в камеру)

Смещение максимума сопротивления и шума, впрочем, наблюдается не для всех микрофонов. Так из рис. 10, на котором показано, как меняется шум малогабаритного микрофона (диаметр рабочей части мембраны микрофона 5 *мм*), видно, что смещения максимума шума нет. Смещение максимума на рис. 9 происходит, по-видимому, потому что изменяется упругое сопротивление подмембранного и замембранного объемов. Рост максимума сопротивления происходит из-за уменьшения механического трения о воздух мембраны и катушки, находящейся в зазоре. С уменьшением давления увеличивается наблюдаемый шум, однако это не означает, что увеличивается флюктуация давления, так как при этом сильно возрастает чувствительность механической системы к ударам отдельных молекул воздуха.

Некоторую аналогию этому можно заметить в опытах Каплера, изучавшего качание зеркальца, подвешенного на тонкой нити, под ударами молекул воздуха при разных давлениях [21]. Поскольку вносимое сопротивление обусловлено трением о воздух, наблюдаемый подъем напря-

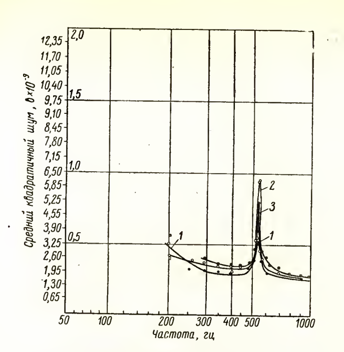


Рис. 10. Зависимость шума малогабаритного микрофона от частоты при разных давлениях

1 — 760 *мм* рт. ст.; *2* — 1 *мм* рт. ст.; *3* — 100 *мм* рт. ст.

жения шума в области резонанса над шумом катушки объясняется повышенной чувствительностью микрофона к флюктуациям давления воздуха или наполняющего газа.

Зависимость чувствительности приемника от частоты

Зависимость чувствительности селективного приемника с электродинамическим микрофоном от частоты исследовалась в той же области частот модуляции, в которой исследовался шум. Результаты измерений приведены на рис. 11. Выше резонанса кривая чувствительности резко спадает. Это объясняется тем, что в этой области падает как чувствительность микрофона, так и величина оптико-акустического эффекта. Ниже резонанса чувствительность также спадает, но имеется область частот, где она не зависит от частоты. В этой области падение чувствительности микрофона компенсируется увеличением оптико-акустического эффекта в камере приемника при уменьшении частоты. Дальнейший спад чувствительности в области 50—100 *гц* обусловлен тем, что чувствительность микрофона падает быстрее, чем растет оптико-акустический эффект.

Отношение сигнала к шуму $\frac{I_c}{I_ш}$ носит тот же характер, т. е. имеет максимум, как это видно из рис. 12. В области 100—300 *гц* отношение сигнала к шуму лишь в два раза меньше, чем на частоте резонанса. Выше резонанса отношение сигнала к шуму падает значительно быстрее. Сравнивая рис. 11 с рис. 12, можно видеть, что максимум чувствитель-

ности приемника лежит в той же области, что и максимум шума, и совпадает с максимумом динамического сопротивления.

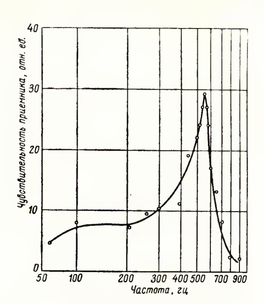


Рис. 11. Зависимость чувствительиости приемиика с электродииамическим микрофоиом от частоты

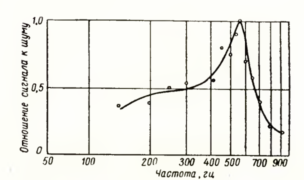


Рис. 12. Зависимость отношеиия сигиала к шуму приемиика с электродииамическим микрофоном от частоты

Средний квадратичный шум приемника

Представляет интерес оценить долю шума, вносимого камерой приемника, являющейся предмембранным объемом. Поскольку газы в предмембранном и замембранном объемах находятся при одинаковой температуре и мембрана колеблется около положения равновесия, то вносимое сопротивление и шум относятся в равной степени как к предмембранному, так и к замембранному объемам (замембранный объем равен объему камеры).

Поток радиации, которому соответствует средний квадратичный шум приемника, характеризующий порог чувствительности, определялся следующим образом. Предварительно, как и для приемника с оптическим микрофоном, с помощью неселективного приемника определялась доля поглощенной энергии в кювете, заполненной тем же газом, что и приемник, и имеющей такую же толщину, как камера. Интегральный коэффициент поглощения радиации свечи Гефнера для камеры длиною 10 *мм* составлял примерно 10%. Возникающий под действием потока радиации свечи сигнал усиливался и измерялся с помощью осциллографа. В тех же условиях, при которых измерялся сигнал, определялся пиковый шум и затем вычислялся средний квадратичный шум. Для приемника с камерой глубиною 10 *мм* и диаметром 1,6 *см* при частоте модуляции 640 *гц* и ширине полосы 0,15 *гц* шум оказался соответствующим потоку $6 \cdot 10^{-9}$ *вт*. Полученный результат (с учетом коэффициента поглощения) в пределах точности измерений совпадает с величиной шума селективного приемника с оптическим микрофоном при частоте модуляции 10 *гц*, для которого было ранее показано, что его шум при 10 *гц* определялся флюктуациями давления газа в камере.

Из этого можно заключить, что в приемнике с электродинамическим микрофоном шум также обусловлен главным образом флюктуациями давления газа в предмембранном и в замембранном объемах микрофона. Средний квадратичный шум приемника не зависит от частоты, в области которой он наблюдается, если он определяется флюктуациями давления.

ПРИЕМНИК С КОНДЕНСАТОРНЫМ МИКРОФОНОМ

Этот приемник наиболее распространен в промышленных оптико-акустических газоанализаторах. В литературе имеется ряд указаний на возможность обнаружения флюктуаций давления в открытом пространстве путем применения конденсаторного микрофона [20, 22—24]. Наблюдение флюктуаций осуществлялось с помощью специальных способов включения микрофона в усилительную схему; в одном случае применялся электрометрический вход, в другом — различные варианты так называемого высокочастотного способа включения: включение микрофона в мостик переменного тока и питание его напряжением высокой частоты, включение микрофона в контур генератора высокой частоты и включение микрофона в контур, расстроенный относительно частоты высокочастотного генератора. Первый из указанных методов отличается простотой, второй — является более совершенным благодаря значительно меньшему входному сопротивлению, при котором снижаются электрические помехи при эксплуатации приемника. Кроме того, при меньшем входном сопротивлении снижаются требования к качеству изоляции соответствующих частот приемника.

Нами были осуществлены и исследованы приемники при различных способах включения и найдены условия реализации пороговой чувствительности камеры приемника. Как и в случае применения оптического микрофона, при работе с приемником приходится применять низкие частоты модуляции; при более высоких частотах оптико-акустический эффект падает и начинают сказываться шумы усилительной схемы.

Было установлено, что в неселективном варианте при равенстве упругого сопротивления газа в камере и мембраны микрофона приемник имеет пороговую чувствительность, практически совпадающую с чувствительностью приемника с оптическим микрофоном [25]. В селективном

варианте также необходимо условие согласования сопротивлений. При соблюдении этих условий приемник с приемной площадкой диаметром 30 *мм* при частоте модуляции 10 *гц* и при ширине полосы 0,15 *гц* имеет средний квадратичный шум $8 \cdot 10^{-9}$ *вт*. Если пересчитать пороговую чувствительность к площадке в 1 $см^2$, то получается $3 \cdot 10^{-9}$ *вт*. Таким образом, приемник с конденсаторным микрофоном при соблюдении оптимальных условий имеет ту же пороговую чувствительность, какую имеют приемники с оптическим и электродинамическим микрофонами.

Из проведенной работы видно, что приемники с оптическим, электродинамическим и конденсаторным микрофонами имеют один и тот же порог чувствительности. Поэтому выбор микрофонов для газоанализаторов должен определяться другими факторами: стабильностью работы приемника, виброустойчивостью в условиях эксплуатации, простотой и дешевизной изготовлений и, наконец, возможностью достижения наименьшей инерционности приемника и, соответственно, газоанализатора. На основании имеющегося в лаборатории опыта предпочтение в этом плане следует отдать электродинамическому микрофону.

Примером создания малоинерционного прибора является метан-реле, разработанное Макеевским научно-исследовательским институтом по безопасности работ в горной промышленности совместно с институтом «Гипроуглеавтоматизация» *.

Решение задачи виброустойчивости с помощью электродинамического микрофона облегчается тем, что его чувствительность находится в области высоких частот, в то время как промышленные вибрационные помехи, как правило, являются низкочастотными.

Наконец, мембрана электродинамического микрофона меньше меняет свои свойства, так как на нее не действует поляризующее напряжение, как в конденсаторном микрофоне.

Исследование приемника с оптическим микрофоном проводилось Н. А. Панкратовым и Л. М. Виноградовой, исследование других приемников — Н. А. Панкратовым.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Л. Вейнгеров. «ДАН СССР». **19** (1938) 9. С. 687; «Заводская лаборатория». **13** (1947) 4. С. 426.
2. В. А. Павленко. Сб.: «Теплоэнергетические и химико-технологические приборы и регуляторы».— Машгиз. М.—Л. 1959. С. 96.
3. Н. А. Панкратов, Л. М. Нечаева. «Оптико-механическая промышленность». 1957. 4. С. 8.
4. М. Л. Вейнгеров. Докторская диссертация. 1940.
5. Б. И. Степанов, О. П. Гирин. ЖЭТФ. **20** (1950) 10. С. 947.
6. П. В. Слободская, Е. С. Гасилевич. «Оптика и спектроскопия». 7 (1959) 1. С. 97.
7. А. О. Салль. ЖТФ. **26** (1956) 1. С. 157.
8. K. Mory. „J. Sci. Res. Instr.". 1955. 1. 407. 290. 414.
9. Н. А. Панкратов. «Оптика и спектроскопия». **2** (1957) 5. С. 662.
10. А. О. Салль. «Оптика и спектроскопия». **6** (1959) 2. С. 219; 4. С. 556.
11. R. Kaiser. „Canad. Journ. Physics.". 37 (1959) 12. С. 1499.
12. Kunio Josihara. „Sci. of Light". 7 (1958) 3. С. 67.
13. Н. А. Панкратов, Л. М. Виноградова. «Оптика и спектроскопия» **7** (1959) 6. С. 789.
14. M. Golay. „Rev. Sci. Instr.". 18 (1947) 5. С. 347.
15. M. Golay. „Rev. Sci. Instr.". **20**. (1949) 11. С. 816.
16. Н. А. Панкратов. «Оптико-механическая промышленность». 1960. 1. С. 37.
17. Н. А. Толстой, П. П. Феофилов. «ДАН СССР». 58 (1947) 3. С. 389.

---

* См. статью В. Т. Маликова и И. Э. Биренберга в настоящем сборнике.

18. С. Гольдман. Гармонический анализ, модуляция и шумы.— Иностранная литература. М. 1951.
19. Н. А. Панкратов. «Оптика и спектроскопия». 8 (1960) 1. С. 109.
20. А. Ван-дер-Зил. Флюктуации в радиотехнике и физике.— Госэнергоиздат. М.—Л. 1958.
21. E. Kappler. „Ann. d. Physik". **11** (1931) 2. С. 233.
22. J. J. Zaalberg van Zelst. „Philips Techn. Rev.". **9.** (1947—1948) 12. С. 357.
23. G. Weiman. „Elek. Nachr.-Techn.". **20** (1943). С. 149.
24. Н. А. Панкратов, Э. Ф. Васильев. «Оптика и спектроскопия». **10** (1961) I. С. 127.
25. P. B. Fellget. „J. Opt. Soc. Amer.". **39** (1949) 11. С. 970.

В. Т. МАЛИКОВ
Макеевский научно-исследовательский институт
по безопасности работ в горной промышлениости
(Мак НИИ)
И. Э. БИРЕНБЕРГ
Иститут «Гипроуглеавтоматизация»

ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОЕ МАЛОИНЕРЦИОННОЕ МЕТАН-РЕЛЕ

В угольных шахтах, где разрабатываются пласты, опасные по внезапным выбросам угля и газа, основным видом энергии, применяемой при добычных и подготовительных работах, является пневматическая энергия, которая, как известно, обладает рядом существенных недостатков по сравнению с электрической энергией (низкий к. п. д., сложность канализации, неудобства в обслуживании, меньшая экономическая эффективность). Применение электрической энергии в таких шахтах позволило бы механизировать и автоматизировать основные производственные процессы, т. е. повысить производительность и безопасность труда.

Однако условия безопасного применения электрической энергии в газовых шахтах требуют соблюдения ряда мероприятий, регламентируемых Правилами безопасности. В их числе особенно важное значение имеет правило о прекращении снабжения электроэнергией выработок при концентрации метана выше 2%. При применении же электроэнергии в шахтах, опасных по внезапным выбросам угля и газа, возникают дополнительные серьезные препятствия, связанные с тем, что при внезапном выбросе одновременно с быстрым нарастанием концентрации метана до взрывоопасной (4,5—16%) возможно повреждение электрооборудования и кабеля и возникновение искр, способных привести к взрыву метана в шахте.

Работами Макеевского научно-исследовательского института по безопасности работ в горной промышленности установлено, что образование взрывоопасной концентрации метана в забое во время внезапного выброса происходит не мгновенно, а за время не менее 2—3 *сек*. Следовательно, безопасное применение электрической энергии в шахтах,

опасных по внезапным выбросам угля и газа, может быть достигнуто при наличии быстродействующей системы газовой защиты, обеспечивающей непрерывный автоматический контроль содержания метана в рудничной атмосфере и быстрое отключение электрической энергии (за время не более 1 *сек*) при нарастании его концентрации до величины, предусмотренной Правилами безопасности.

Существующие приборы для определения содержания метана в шахтах, основанные на различных принципах, не позволяют использовать их в быстродействующих системах контроля, так как они по своему принципу действия (теплопроводность, сжигание и др.) не могут быть малоинерционными.

Наиболее приемлемыми для таких целей могут быть приборы:

1) ультразвуковые, основанные на измерении скорости распространения звука в метане;

2) ионизационные, основанные на принципе ионизации метана радиоактивными излучениями, где концентрация метана измеряется по изменению ионизационного тока;

3) оптико-акустические, основанные на свойствах метана поглощать инфракрасное излучение.

Поглощение метаном инфракрасной радиации в характерной только для него области спектра, т. е. избирательность поглощения, исключает влияние посторонних внешних факторов на точность работы приборов на указанном принципе без наличия каких-либо фильтров и поглотителей. Кроме того, возможность создания больших скоростей просасывания, которые очень мало влияют на работу оптико-акустических приборов, позволяет использовать этот метод для малоинерционной системы газовой защиты.

Этих преимуществ лишены ультразвуковой метод и метод ионизации метана радиоактивными излучениями.

Макеевским научно-исследовательским институтом совместно с Московским институтом «Гипроуглеавтоматизация» разработано малоинерционное метан-реле с отключающим устройством для применения его в шахтах, разрабатывающих пласты, опасные по внезапным выбросам угля и газа.

Датчик малоинерционного метан-реле основан на принципе поглощения метаном инфракрасной радиации и является селективным, т. е. реагирует только на изменение концентрации метана в исследуемой среде. Как и в других инфракрасных газоанализаторах, измерение поглощения анализируемым газом инфракрасных лучей производится посредством оптико-акустического эффекта.

На рис. 1 приведена электрическая схема малоинерционного метанреле.

Два потока инфракрасной радиации, исходящие из двух излучателей и прерываемые механическим прерывателем, параллельными пучками проходят через камеры: рабочую, в которой пропускается исследуемый воздух, и сравнительную, а затем попадают в оптические камеры лучеприемника. Сравнительная камера герметизирована и не содержит поглощающих компонентов.

Через сравнительную камеру поток радиации проходит без изменения, а в рабочей камере (при наличии метана в ней) часть потока, соответственно концентрации метана поглощается, вследствие чего поток радиации, проходящий через рабочую камеру, попадает в приемник ослабленным.

Результирующие колебания, равные разности колебаний давления в обеих камерах лучеприемника, возникающих вследствие пульсирую-

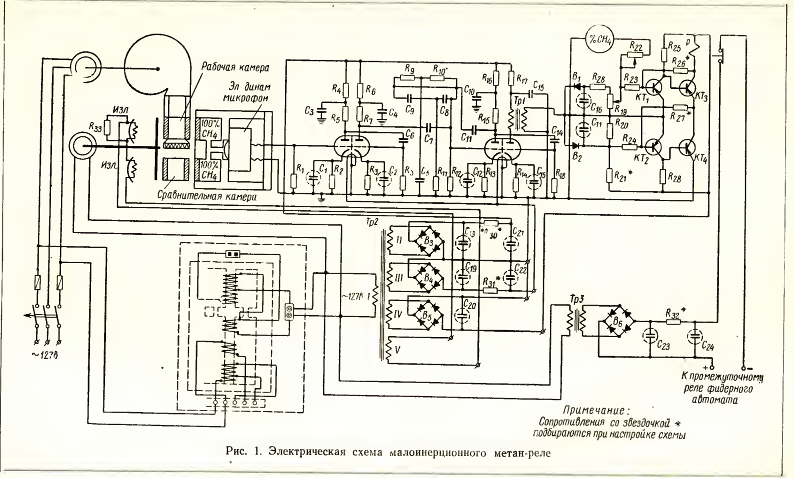


Рис. 1. Электрическая схема малоинерционного метан-реле

щего изменения теплового режима, воспринимаются мембраной электродинамического микрофона и определяются концентрацией метана в исследуемой газовой смеси.

В отличие от существующих отечественных и зарубежных оптико-акустических приборов датчик малоинерционного метан-реле работает с частотой потока инфракрасной радиации, равной 450 *гц*. Рабочая камера его выполнена прямоточной, с одинаковым сечением по всей длине и без отражающих поверхностей.

Подобная конструкция камеры позволила:

а) создать большие скорости прохождения исследуемой атмосферы через камеру и избежать завихрений внутри ее, что дает возможность уменьшить в десятки раз инерционность самого датчика метан-реле;

б) устранить влияние изменения влажности исследуемого воздуха на работу прибора, так как камера не имеет отражающей поверхности, которая при повышенной влажности воздуха (влажность изменяется в шахтах в весьма широких пределах) снижает свою отражательную способность. Это обстоятельство позволило выполнить прибор без влагозадерживающих фильтров и, тем самым, также уменьшить инерционность датчика;

в) исключить оседание пылевых частиц, не задержанных противопылевыми фильтрами, на флюоритовых окнах, имеющих одинаковую толщину со стенками камеры и не выступающих за внутреннюю поверхность.

Рабочая и сравнительная камеры представляют общую конструкцию с торцовой крышкой звукоизоляционной камеры, в которой помещается лучеприемник с микрофоном, подвешенный на двухступенчатых резиновых подвесках-амортизаторах. Это дает возможность устранить влияние окружающих производственных шумов на микрофон и значительно повысить виброустойчивость датчика.

В приборе применен резонансный электродинамический микрофон, резонансная частота которого равна частоте обтюрации и составляет 450 *гц*. Микрофон включен на вход электронного усилителя. Чувствительность микрофона на резонансной частоте — 15 *мв/бар*. При выбранных размерах и конструкции камер и при используемых в приборе потоках инфракрасной радиации разностное давление, воздействующее на мембрану микрофона при 1,5% метана в рабочей камере, равно примерно 0,001 *бар*. Следовательно, напряжение, снимаемое с микрофона на согласованную нагрузку, будет при этом примерно 15 *мкв*. Это соответствует минимальной концентрации метана, которую фиксирует метан-реле.

Четырехкаскадный электронный усилитель, собранный на лампах типа 6Н2П с трансформаторным выходом, смонтирован внутри звукоизоляционной камеры. Он является резонансным, охвачен отрицательной обратной связью — одним звеном двойного моста типа Т—RС — и рассчитан на срабатывание исполнительного органа, включенного на его выходе. Входная мощность исполнительного органа 15 *мвт* на нагрузке 3,5 *ком*.

Исполнительный орган, включающий в себя одновременно и узел самоконтроля исправности схемы, выполнен в виде двухкаскадных усилителей постоянного тока на кристаллических триодах с положительной обратной связью.

В коллекторную цепь выходного триода включено электромагнитное реле типа РКН. Цепь коллектора выходного триода узла самоконтроля исправности схемы включена в эмиттерную цепь выходного триода исполнительного органа. Схема исполнительного органа и узла самокон-

троля работает в релейном режиме и ее инерционность определяется лишь временем срабатывания электромагнитного реле, которое своими контактами коммутирует цепь обмотки промежуточного реле, отключающего устройства.

Выбранная схема исполнительного органа обеспечивает:

а) подачу сигнала на промежуточное реле отключающего устройства при концентрации метана выше 1,5%;

б) непрерывный контроль исправности схемы;

в) непрерывный контроль процентного содержания метана показывающим прибором.

Анодные цепи усилителя, цепи накала ламп, излучатели и схема исполнительного органа питаются от одного блока питания, на входе которого включен феррорезонансный стабилизатор напряжения. Промежуточное реле отключающего устройства питается от отдельного источника, установленного в корпусе метан-реле, которое подключается с помощью гибкого кабеля к отключающему устройству. Поэтому при коротком замыкании или обрыве в кабеле отпускается промежуточное реле, так же как отпускается якорь реле исполнительного органа при концентрации 1,5% метана или при неисправности схемы. Отпускание якоря любого из реле приводит к срабатыванию отключающего устройства, т. е. к отключению электрической энергии контролируемого участка.

На входе рабочей камеры датчика расположено двухступенчатое пылезадерживающее устройство, обладающее малым сопротивлением и большой фильтрующей способностью. Для обеспечения необходимой скорости просасывания исследуемой атмосферы через рабочую камеру метан-реле снабжено специальной воздуходувкой с приводом.

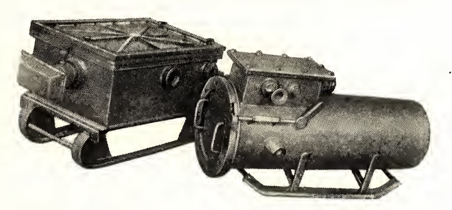


Рис. 2. Общий вид малоинерционного метан-реле и отключающего устройства

Опытный образец малоинерционного метан-реле и отключающее устройство, разработанные и изготовленные во взрывобезопасном исполнении институтами МакНИИ и «Гипроуглеавтоматизация» (рис. 2), были подвергнуты всесторонним лабораторным испытаниям с целью определения их работоспособности и соответствия техническим требованиям.

В результате испытаний сделаны следующие выводы.

1) инерционность всей системы от момента подачи концентрации срабатывания (1,5%) метана на вход метан-реле до отключения электрической энергии фидерным автоматом не превышает 450 *мсек;*

2) влияние на точность работы прибора изменений температуры, влажности, наличия других газов, производственных шумов и др. не превышает 0,5% CH_4 (т. е. заданной погрешности);

3) прибор соответствует требованиям, предъявляемым к шахтным приборам.

Трехмесячные испытания прибора показали его работоспособность в шахтных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Бобров. Газовыделение при сотрясательном взрывании.— Бюллетень № 5. Изд. МакНИИ. 1957.
2. А. Н. Щербань, Н. И. Фурман. Обнаружение и контроль метана в шахтах и промышленных зданиях.— АН УССР. 1955.
3. А. М. Туричин. Электрические измерения неэлектрических величин.— Госэнергоиздат. М.— Л. 1959.
4. М. Л. Вейнгеров. «Изв. АН СССР». Сер. физ. 4 (1940) 1. С 94.
5. В. К. Перепелица, П. Ф. Ковалев, В. Т. Маликов, И. Э. Биренберг, М. П. Чубуков, Н. А. Кизимов, А. Н. Доведов. Разработка малоинерционного метан-реле.— Технический отчет МакНИИ и ГУА. 1959.

Ю. С. ВАЙЛЬ, В. М. КЛЕВАКИН

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОГО ПРИЕМНИКА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Как известно, приемник радиации, основанный на оптико-акустическом эффекте, является спектрально селективным, причем характер спектральной чувствительности определяется природой газа-заполнителя. Поэтому подобный приемник позволяет, по сути дела, осуществлять спектральный анализ без спектрального разложения света, что и обусловливает относительную простоту оптико-акустических приборов и, как следствие, — широкие возможности их автоматизации.

До сих пор приборы данного типа применялись только для определения концентрации газов. Однако оптико-акустический метод, как и другие виды спектрального анализа, в принципе может быть приложен к веществам в любом агрегатном состоянии. Нами, в частности, была предпринята попытка, исходя из определенных практических запросов, приспособить выпускаемый промышленностью газоанализатор типа ОА для обнаружения некоторых аэрозолей, имеющих характерные спектры поглощения в инфракрасной области.

Для того чтобы было возможно специфическое обнаружение определенного вещества, приемник прибора следует заполнить таким газом, спектр поглощения которого в определенной области идентичен спектру исследуемого вещества. Так как твердые частицы, как правило, имеют широкие полосы поглощения, лишенные тонкой структуры, во многих случаях оказывается практически возможным подобрать соответствующий газ (или смесь газов). В частности, как показали проведенные нами исследования, для обнаружения белковых веществ целесообразно заполнять приемник аммиаком, спектр которого в области 2—8 *мк* хотя и не совпадает в точности со спектрами белков, но достаточно близок к ним, так что основные полосы поглощения в этих спектрах почти полностью перекрываются. Конечно, избирательность в таком случае будет ниже, чем при анализе газа, но практически она все же может оказаться удовлетворительной.

Принцип действия прибора, предназначаемого для обнаружения аэрозоля, сводится к следующему. Твердая фаза аэрозоля осаждается на прозрачную для инфракрасных лучей подложку, например, — пленку из фторопласта-4. Осаждение производится по инерционному принципу: струя воздуха, текущая с большой скоростью (50—100 *м/сек*), ударяется о пленку, наложенную на твердую пластинку. При этом частицы аэрозоля оседают на пленке. Затем пленка с осажденными частицами помещается на место рабочей камеры газоанализатора, а на место сравнительной камеры ставится чистая пленка из фторопласта. При наличии на пленке специфических частиц аэрозоля в микрофоне приемника будет возникать переменная разность потенциалов, так же, как и при обычной работе газоанализатора. Разность потенциалов усиливается и приводит в действие сигнальное устройство.

Для устранения влияния неселективного поглощения, которое может быть вызвано, например, частицами дыма, используют два приема. Во-первых, осаждение может вестись под контролем неселективного приемника (например, болометра) до достижения стандартной интегральной оптической плотности. Соответственно, величина светового потока в канале сравнения в этом случае уменьшается с таким расчетом, чтобы интегральные потоки радиации, падающие на камеры приемника, были в обоих пучках одинаковы. Если поглощение неселективно, то в таких условиях сигнал в приемнике возникать не будет. При наличии специфического поглощения определенных длин волн ослабление рабочего пучка в области полос поглощения исследуемого вещества (совпадающей с областью избирательной чувствительности приемника) будет значительно сильнее, чем в среднем по всему спектру; поэтому в данном случае уравнивание интегральных потоков не приведет к исчезновению сигнала.

Во втором варианте осаждение ведется неконтролируемым образом, а неселективный приемник через усилитель управляет реверсивным двигателем, перемещающим нейтральный оптический клин, введенный в пучок сравнения. Таким образом, опять-таки достигается уравнивание интегральных потоков радиации и исключается влияние неселективного поглощения.

При содействии СКБ аналитического приборостроения АН СССР нами были поставлены предварительные эксперименты на простых макетах с целью проверки возможности обнаружения аэрозолей описанным способом. Опыты проводились с аэрозолями белковой природы; камеры оптико-акустического приемника, по изложенным выше соображениям, были заполнены аммиаком.

В результате этих экспериментов было установлено, что с помощью прибора описанной конструкции действительно возможно осуществить избирательное обнаружение аэрозоля в количествах, представляющих практический интерес.

Как было выяснено в специальных опытах, к частицам исследованных аэрозолей, осажденным указанным способом, приложим закон Ламберта-Бэра, поэтому возможно, что изложенный принцип найдет применение не только для качественных, но и для количественных измерений.

Л. И. ЛИФШИЦ

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С. В. Лебедева (ВНИИСК)

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СОСТАВА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА

В лаборатории ВНИИСК в период 1950—1958 гг. разрабатывались оптико-акустические газоанализаторы, основанные на методе поглощения инфракрасного излучения, и определялась возможность их применения для анализа некоторых газовых смесей в производстве синтетического каучука.

Принцип действия оптико-акустических газоанализаторов достаточно известен *. Опытные образцы таких приборов были установлены в цехах газофазной полимеризации дивинила для анализа прямого и обратного газов на содержание в них дивинила и в цехах производства хлоропренового каучука для анализа обратного и реакторного газов, а также газов отдувки на содержание ацетилена и его производных.

АНАЛИЗ ДИВИНИЛА

Контроль прямого газа. Поступающий в аппараты для полимеризации прямой газ состоит из дивинила и бутилена. Концентрация дивинила по технологическим условиям процесса полимеризации должна находиться в пределах 85—93%. В некоторых случаях вследствие нарушения режима концентрация дивинила может снижаться до 75%.

Контроль прямого газа имеет целью обеспечить нормальное регулирование процесса полимеризации путем поддержания определенной концентрации дивинила в циркулирующем в аппарате газе с точностью до ±1,5% (абс.).

* См. статью М. Л. Вейнгерова в настоящем сборнике.

В соответствии с поставленной задачей прибор должен был иметь шкалу в пределах 75—93% по дивинилу, или, практически, с учетом специфических особенностей метода измерения, в пределах 0—93% или 0—100%. И в том и в другом случае погрешность определения концентрации составляла бы примерно ±2,5% по абсолютному значению. Однако точность измерения может быть повышена, если определение дивинила заменить определением бутилена в пределах 0—30%, так как анализируемая смесь содержит только эти два компонента. В этом случае погрешность измерения не должна превышать ±1%, по абс. значению, что отвечает поставленному условию.

Сравнение спектров поглощения этих газов (рис. 1) показывает, что полосы их поглощения в значительной мере перекрываются. Поэтому для анализа указанных газовых смесей должны быть созданы условия, обеспечивающие селективное поглощение. Для этой цели лучеприемная камера прибора была заполнена смесью, состоящей из бутилена и азота в отношении 1 : 10.

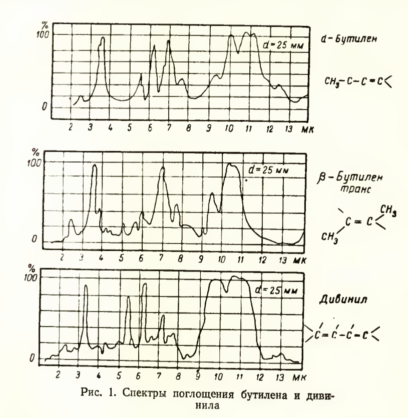


Рис. 1. Спектры поглощения бутилена и дивинила

Длина рабочей камеры 5 *мм* была выбрана таким образом, чтобы получилась по возможности линейная зависимость показаний прибора от концентрации по всему диапазону измерений.

Проверка погрешности работы прибора по данным химического анализа, который проводился систематически в течение продолжительного времени, показала, что отклонения в показаниях прибора не превышают ±1,5% по абс. значению.

Приборы работали стабильно и не требовали проверки по эталонным газовым смесям. Вскоре после установки этих приборов на линии

прямого газа в результате непрерывного контроля были замечены и вовремя устранены большие отклонения от заданного технологического режима, которые существенным образом влияли на процесс полимеризации дивинила.

Контроль обратного газа. Обратным газом называется циркулирующая и многократно возвращающаяся в аппараты для дальнейшей полимеризации газовая смесь, состоящая из дивинила, бутилена и азота. С каждым возвращением обратного газа концентрация дивинила в нем снижается, а содержание бутилена соответственно повышается. Непрерывный автоматический контроль обратного газа на содержание в нем дивинила имеет весьма важное значение для регулирования процесса полимеризации.

В зависимости от технологических условий концентрация дивинила в обратном газе должна изменяться от 93 до 50% и в другом случае от 93 до 10%.

В связи с тем что обратный газ содержит до 5% азота, было проверено влияние азота на точность определения дивинила. Установлено, что погрешность измерения дивинила в присутствии азота составляет примерно 2% на каждый процент азота.

Причина столь большой ошибки объясняется тем, что азот, находящийся в анализируемой смеси и не поглощающий инфракрасного излучения, вытесняет дивинил и бутилен, активные в инфракрасной области спектра.

Было также установлено, что заполнение фильтровых камер различными газами с целью исключения влияния азота не привело к желаемым результатам, так как в этом случае резко снижается чувствительность прибора, что делает невозможным производить какие-либо измерения.

Учитывая, однако, что уменьшение концентрации азота в аппарате пропорционально уменьшению концентрации дивинила, погрешность измерения была снижена тем, что градуировка прибора производилась на искусственных смесях, содержащих соответствующее количество азота. В последнем случае ошибка измерений составляла около ±2,5%.

АНАЛИЗ АЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Для заводов, производящих хлоропреновый каучук на базе ацетилена через винилацетилен, значительный интерес представляет непрерывный автоматический контроль различных газовых смесей, содержащих ацетилен и его производные.

Наиболее важными из них являются: реакторный газ, содержащий, кроме ацетилена и винилацетилена, заметные количества дивинилацетилена и некоторые другие примеси; так называемый обратный газ, представляющий собой смесь ацетилена и винилацетилена и газы отдувки.

Существующие методы анализа этих газов весьма неточны и не отвечают требованиям производства. Для непрерывного автоматического анализа указанных смесей был применен разработанный ранее оптико-акустический газоанализатор для контроля содержания дивинила. При этом основные элементы прибора были сохранены почти без изменения.

АНАЛИЗ ОБРАТНОГО ГАЗА НА СОДЕРЖАНИЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

По данным химического анализа, максимальная концентрация винилацетилена в обратном газе обычно не превышает 2%. В связи с этим в приборе была установлена, как наиболее рациональная, рабочая ка-

мера длиной в 300 *мм,* хотя это привело к значительному увеличению габаритов прибора. Лучеприемная камера была заполнена смесью винилацетилена и азота в соотношении 1 : 10.

В пределах концентрации 0,5—2% график зависимости показаний прибора от концентрации оказался линейным (см. рис. 2, кривая *I*). Однако в связи с тем, что (как выяснилось в процессе производственной проверки прибора) концентрация винилацетилена в обратном газе достигает иногда 3%, была произведена соответствующая переградуировка прибора. При этом, как следует из того же рисунка (кривая *II*), в области 0,5—3% линейный характер указанной зависимости несколько нарушается.

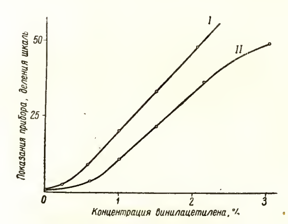


Рис. 2. Зависимость показаний прибора от концентрации винилацетилена

Для приготовления искусственных смесей использовался ацетилен, очищенный от посторонних примесей.

Средняя погрешность определения концентрации винилацетилена в обратном газе составляла ±0,2% (абс.).

Анализ реакторного газа. В состав реакторного газа входит ацетилен (около 90%), винилацетилен (7%), дивинилацетилен (около 2%) и около 1% примесей других газов. Контроль реакторного газа осуществляется определением суммарной конверсии, т. е. методом поглощения всех производных ацетилена, содержащихся в газе, концентрированной серной кислотой.

Для выяснения возможности применения оптико-акустических газоанализаторов для анализа реакторного газа на содержание в нем винилацетилена и для определения суммарной конверсии процесса димеризации ацетилена необходимо было в значительной мере переработать прибор и провести трудоемкую работу по очистке смеси от дивинилацетилена, являющегося высококипящей жидкостью, и получения его в парообразном состоянии. Приготовление искусственных смесей в связи с этим можно было производить только в вакуум-газометре с последующим переводом полученной смеси в ртутный газометр.

Так как спектры поглощения дивинилацетилена и винилацетилена в значительной мере перекрываются, можно было ожидать большой погрешности измерения, которую обычно пытаются исключить установкой дополнительных фильтровых камер и заполнения их соответствующей газовой смесью (в нашем случае дивинилацетиленом). Расчетным путем

было установлено, что для того, чтобы исключить влияние дивинилацетилена, фильтровые камеры должны иметь длину около 400 *мм.* Однако, прежде чем установить такие длинные камеры, была проверена возможность анализа реакторного газа без применения фильтровых камер, т. е. с использованием одной рабочей камеры, длина которой была равна 300 *мм.*

В результате исследования выявилось, что при заполнении лучеприемной камеры винилацетиленом энергия поглощения винилацетилена в конечном счете незначительно отличается от энергии поглощения дивинилацетилена. Как винилацетилен, так и дивинилацетилен практически полностью поглощают энергию инфракрасного излучения в слое газа, равном 25 *мм.* Были установлены и некоторые другие закономерности. Однако пришлось все же сделать вывод, что определение концентрации винилацетилена в газовой смеси, содержащей дивинилацетилен, практически не представляется возможным.

Применение фильтровых камер и заполнение их различными газовыми смесями не привело также к желаемым результатам.

Вместе с тем опыты показали, что при некоторых условиях можно производить контроль реакторного газа на суммарную конверсию, т. е. определять сумму всех производных ацетилена в ацетилене. Решение этой задачи зависит в основном от длины рабочей камеры. Оказалось, что при использовании рабочей камеры длиной 35 *мм,* замена дивинилацетилена в анализируемой смеси на такое же количество (2—3%) винилацетилена при условии, что концентрация винилацетилена в анализируемом газе не превышает 10%, не влияет на показания прибора. Это доказывает, что в данном случае действительно имеет место суммарное определение концентрации производных ацетилена в ацетилене. Погрешность измерения в пределах 0—15% составляла ±1% (абс.).

Анализ газов отдувки. Газы отдувки состоят из ацетилена, винилацетилена и азота. При этом концентрация ацетилена за счет инертного газа может изменяться в пределах от 25 до 75%. Непрерывный анализ газов отдувки необходим для учета потерь углеводородов. Предварительно выяснялась возможность применения оптико-акустического газоанализатора для анализа простой бинарной смеси ацетилен-азот в пределах изменения концентрации ацетилена от 30 до 70%. Установлено, что в указанных пределах содержание ацетилена может определяться с точностью до ±2% по абсолютной величине.

В дальнейшем проверялись влияние винилацетилена на показания прибора и возможность суммарного измерения винилацетилена и ацетилена. Результаты проверки показали, что оба эти газа действуют примерно одинаково, если длина рабочей камеры составляет 5 *мм,* а лучеприемная камера заполняется смесью газов, состоящей из 10% ацетилена, 4% винилацетилена и 86% азота.

При данных условиях проведения анализа сумма ацетилена и винилацетилена определялась с погрешностью до ±2% по абсолютному значению.

Полученный экспериментальный материал может быть, по-видимому, использован при разработке новых приборов с целью их внедрения на заводах синтетического каучука.

Е. К. ПЕЧНИКОВ, Ю. Я. ДЕНИСОВ

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ НА РТУТЬ И ХЛОР

Одним из характерных свойств многих газов являются их спектры поглощения в ультрафиолетовой области в пределах 2000—4000 Å. Во многих случаях спектры поглощения в этой области оказываются незаменимыми для целей количественного анализа газов и паров. В частности, это относится к анализу паров ртути в воздухе, небольших концентраций галогенов, особенно хлора, и в ряде других случаев.

Вместе с тем следует иметь в виду, что поскольку спектры поглощения в ультрафиолетовой области в общем случае принципиально менее специфичны для молекул, чем инфракрасные спектры, избирательность анализа в ультрафиолетовой области меньше, чем в инфракрасной. Тем не менее, путем применения в оптических каналах ультрафиолетовых газоанализаторов отдельных или нескольких (комбинированных) светофильтров можно добиться достаточной избирательности при сохранении высокой чувствительности анализа. Концентрация компонента в смеси, который имеет полосу поглощения в ультрафиолетовой области, может быть легко определена, так как она прямо связана законом Ламберта-Бэра с поглощением энергии ультрафиолетового излучения, проходящего через контролируемую смесь.

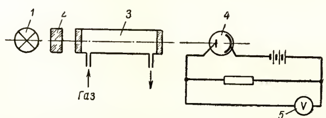


Рис. 1. Схема простейшего ультрафиолетового газоанализатора

1 — источник ультрафиолетового излучения; *2* — оптический фильтр; *3* — рабочая (газовая) камера; *4* — приемник ультрафиолетового излучения — фотоэлемент, с измерительной схемой; *5* — электроизмерительный прибор

Простейший ультрафиолетовый анализатор (рис. 1) состоит из источника излучения *1,* оптических фильтров *2,* рабочей (газовой) камеры *3,* приемника ультрафиолетового излучения *4* и показывающего или самопишущего прибора *5.* В таком приборе поглощение определяется подсчетом соотношения его показаний при камере, заполненной исследуемой пробой, и при камере, заполненной газовой смесью, в которой отсутствует контролируемый компонент, т. е. так называемой нулевой пробой. Концентрация может быть подсчитана по известному значению показателя поглощения контролируемого вещества или же может быть найдена сравнением с показаниями прибора при заполнении камеры известными по концентрации пробами.

В промышленных ультрафиолетовых анализаторах для уменьшения погрешности и увеличения чувствительности применяют два потока радиации, один из которых используется для измерения поглощения, и другой — для контроля интенсивности источника. Оба световых луча берутся из одного и того же сечения источника, чтобы нулевое показание и градуировка анализатора были независимы от интенсивности источника излучения. Схема промышленного автоматического ультрафиолетового анализатора показана на рис. 2.

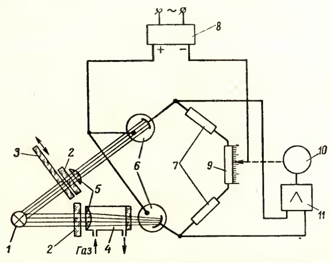


Рис. 2. Схема устройства промышленного автоматического ультрафиолетового газоанализатора

1 — источиик радиации; *2* — светофильтры; *3* — полупрозрачная пластииа; *4* — газовая камера (кювета); *5* — лиизы; *6* — фотоэлементы; *7* — постоянные сопротивления плеч моста; *8* — блок питания; *9* — перемениое сопротивление (реохорд); *10* — реверсивный двигатель; *11* — усилитель

Как видно из рисунка, газоанализатор построен по нулевому методу с электрической компенсацией. Последняя осуществляется автоматически путем изменения напряжений, подаваемых на нижнюю (с рабочим фотоэлементом) и верхнюю (со сравнительным фотоэлементом) ветви мостовой схемы. Изменение производится перемещением движка реохорда *9,* осуществляемым реверсивным двигателем *10* до тех пор, пока напряжение на выходной диагонали моста или, что то же самое, на входе усилителя *11,* не станет равным нулю. Таким образом, положение движка реохорда *9* относительно шкалы характеризует равно-

весие моста или, иначе, концентрацию контролируемого компонента в газе в кювете *4*, поскольку значение этой концентрации определяет освещенность фотоэлемента *6* (нижнего).

Полупрозрачная пластина *3*, вводимая от руки в сравнительный оптический тракт, служит для периодической поверки и установки нуля шкалы при пропускании через газовую камеру *4* нулевой пробы.

СКБ аналитического приборостроения приступило к разработке ультрафиолетовых газоанализаторов в 1951 г. Первыми были созданы опытные образцы газоанализатора для измерения малых концентраций бензольных углеводородов в коксовом газе от 0 до 10 *мг/л* и от 10 до 60 *мг/л*. Изменение пределов измерения производится за счет смены рабочих камер, имеющих различную длину. Основная погрешность газоанализатора ±5% отн.

Принципиальная схема устройства этого газоанализатора изображена на рис. 3. Наглядность схемы позволяет ограничиться здесь краткими пояснениями.

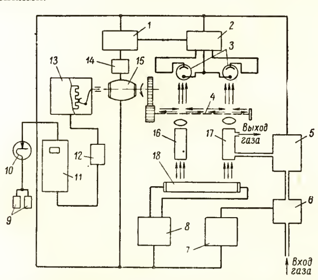


Рис. 3. Принципиальная схема устройства опытного образца ультрафиолетового автоматического газоанализатора для измерения малых концентраций бензольных углеводородов в коксовом газе (СКБ аналитического приборостроения)

1 — усилитель; *2* — выпрямитель питания фотоэлементов; *3* — фотоэлементы; *4* — заслонка-диафрагма; *5* — холодильный блок (фреоновый); *6* — блок фильтрации газа; *7* — блок питания электрофильтра; *8* — стабилизатор напряжения; *9* — нагреватели термостабилизации в корпусе прибора; *10* — терморегулятор; *11* — милливольтметр самопишущий; *12* — щит контроля; *13* — схема вторичной (дублирующей) измерительной цепи; *14* — выходные трансформаторы; *15* — реверсивный двигатель; *16* — камера сравнительная; *17* — камера рабочая; *18* — лампа бактерицидная

Источником ультрафиолетовой радиации служит бактерицидная лампа, от которой два параллельных потока ультрафиолетовой радиации поступают в два оптических канала: рабочий и сравнительный. Модуляция потока ультрафиолетового излучения осуществляется за счет питания бактерицидной лампы однополупериодным выпрямленным напряжением.

Измерительная схема работает по нулевому методу измерения с оптической компенсацией. Оптическая компенсация осуществляется с

помощью заслонки-диафрагмы, расположенной в сравнительном оптическом канале и приводимой в действие реверсивным двигателем.

Дальнейшее развитие в СКБ аналитического приборостроения оптического метода анализа состава газов, использующего ультрафиолетовую часть спектра, нашло свое выражение в создании газоанализаторов для определения концентрации паров ртути в воздухе производственных помещений и для определения концентрации хлора в воздушной среде.

В газоанализаторе на пары ртути в воздухе также применен нулевой метод измерения с использованием оптической компенсации (как в описанном выше газоанализаторе на бензольные углеводороды в коксовом газе). Источником ультрафиолетового излучения является ртутная лам-

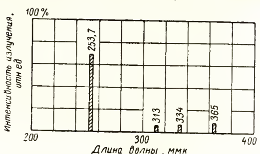


Рис. 4. Распределение энергии в спектре при высокочастотном возбуждении лампы ПРК-4

па ПРК-4, возбуждаемая высокочастотным генератором. Метод высокочастотного возбуждения позволяет получить источник с достаточно интенсивным потоком ультрафиолетового излучения при затрате небольшой электрической мощности. Кроме того, метод высокочастного возбуждения позволяет получить большой срок службы лампы при высокой стабильности разряда. Распределение энергии в спектре при высокочастотном возбуждении лампы ПРК-4 (рис. 4) показывает, что лампа является источником резонансного излучения, в котором око-

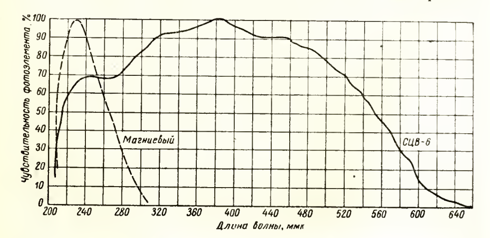


Рис. 5. Спектральные характеристики фотоэлементов типа СЦВ-6 (сплошная линия) и магниевого (пунктирная линия)

ло 70% энергии приходится на линию 2537 Å, избирательно поглощаемую парами ртути.

В качестве приемника ультрафиолетовой радиации в газоанализаторе применен фотоэлемент СЦВ-6, спектральная характеристика которого приведена на рис. 5. Большой интерес, в силу своей селективной спектральной характеристики, также приведенной на рис. 5, представляет магниевый фотоэлемент. Однако, ввиду того, что серийный выпуск магниевых фотоэлементов до последнего времени еще не был освоен промышленностью, применение их в промышленных образцах газоанализаторов не представляется возможным.

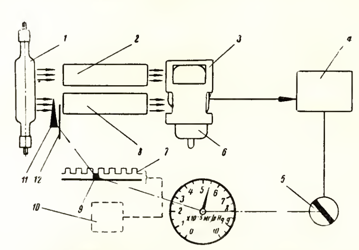


Рис. 6. Принципиальная схема устройства ультрафиолетового газоанализатора типа ОП 8301 на пары ртути в воздухе

1 — ртутная лампа; *2* — измерительная камера; *3* — обтюратор; *4* — усилитель; *5* — реверсивный двигатель; *6* — фотоэлемент; *7* — реохорд; *8* — сравнительная камера; *9* — датчик реохорда; *10* — самопишущий прибор; *11* — оптический клин; *12* — нулевая заслонка

Принципиальная схема устройства ультрафиолетового газоанализатора типа ОП8301 на пары ртути в воздухе показана на рис. 6.

Излучение лампы направляется по двум каналам — через измерительную и сравнительную камеры. На выходе камер установлен обтюратор, работающий от синхронного двигателя и предназначенный для поочередного перекрытия рабочего и сравнительного потоков радиации с частотой 50 *гц*. Далее, потоки излучения, модулированные частотой 50 *гц*, попадают на фотоэлемент, в котором излучение преобразуется в фототок, вызывающий переменное падение напряжения на сопротивлении нагрузки фотоэлемента. Это напряжение подается на вход усилителя переменного тока, управляющего работой реверсивного двигателя. Оптико-кинематическая схема газоанализатора представлена на рис. 7.

В газоанализаторе применен один фотоэлемент, что позволило уменьшить погрешность газоанализатора, обусловленную (в случае применения двух фотоэлементов) неравномерностью их старения во времени и неидентичностью характеристик и параметров фотоэлементов.

Работа газоанализатора поясняется рис. 8.

При равенстве измерительного и сравнительного потоков ультрафиолетовой радиации (когда в измерительной и в сравнительной камерах находится воздух нормального состава) через фотоэлемент течет постоянный фототок, создающий на сопротивлении нагрузки фотоэле-

Анализируемый воздух

Рис. 7. Оптико-кииематическая схема ультрафиолетового газоаиализатора ОП 8301

1 — ртутиая лампа; *2* — измерительиая камера; *3* — оптическнй клии; *4* — каретка; *5* — кулак профилированный; *6* — винт; *7* — рычаг; *8* — синхронный двигатель; *9* — обтюратор; *10* — фотоэлемеят; *11* — сравнительиая камера; *12* — реверснвный двнгатель; *13* — данжок реохорда; *14* — нулевая заслонка; *15* — реохорд для дублироваиия показаний

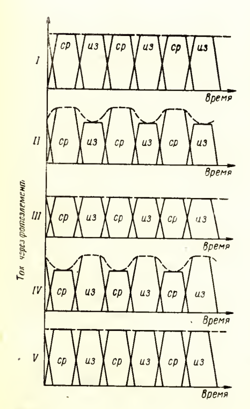


Рис. 8. График работы газоаиализатора ОП 8301

I. В измерительяой н сравнительной камерах аоздух нормальиого состааа.
II. В измерительиой камере находятся пары ртути.
III. Потоки скомпеисироааиы.
IV. Измерительная камера продута аоздухом.
V. Потоки скомпеисироааиы.

мента постоянное падение напряжения, которое усилителем переменного тока не усиливается. В этом случае реверсивный двигатель остается в покое.

При появлении в измерительной камере воздуха с парами ртути интенсивность ультрафиолетового потока, прошедшего через измерительную камеру, уменьшится (часть излучения поглотится парами ртути). В результате этого в полупериод, когда на фотоэлемент попадает поток, проходящий через измерительную камеру, фототок будет меньше, чем в полупериод, когда на фотоэлемент попадает поток, проходящий через сравнительную камеру, и на сопротивлении нагрузки фотоэлемента появится переменная составляющая напряжения в соответствующей фазе. Это напряжение будет усилено усилителем и приведет в действие реверсивный двигатель.

С валом реверсивного двигателя посредством механической передачи связан оптический клин и указывающая стрелка прибора, перемещающаяся по шкале. При вращении вала реверсивного двигателя клин перемещается в направлении выравнивания потоков в измерительном и сравнительном каналах.

При уменьшении концентрации паров ртути в измерительной камере интенсивность потока, прошедшего через измерительную камеру, возрастет, увеличивая тем самым ток фотоэлемента. При этом появляется переменная составляющая фототока со сдвигом фазы на 180° по сравнению с рассмотренным выше случаем. Реверсивный двигатель начинает вращаться в обратную сторону, перемещая оптический клин; измерительный и сравнительный потоки выравниваются и фототок снова становится постоянным.

Показания газоанализатора, таким образом, пропорциональны величине поглощенной энергии ультрафиолетовой радиации.

Для уменьшения времени реагирования газоанализатора и для устранения необходимости использования заборных или просасывающих устройств измерительная камера газоанализатора выполнена в виде шахты (см. рис. 7). Обмен анализируемого воздуха в измерительной камере происходит конвекцией, обусловленной разностью температур стенок камеры и анализируемого воздуха. Нагревание измерительной камеры осуществляется за счет тепла, выделяемого электронными лампами, трансформаторами, дросселями, сопротивлениями и т. д., размещенными в корпусе газоанализатора.

Такая конструкция камеры обеспечивает быстрый обмен анализируемого воздуха, и время установления показаний, исчисляемое секундами, определяется только работой электромеханических элементов газоанализатора.

Сравнительная камера заполнена воздухом нормального состава.

Основные технические данные газоанализатора ОП 8301:

Пределы измерения, *мг* Hg/*л*	$0-10^{-4}$
Чувствительность, *мг* Hg/*л*	$0{,}5 \cdot 10^{-5}$
Погрешность	±10% (отн.) от верхнего предела измерения
Время установления показаний, *сек*	30

Газоанализатор является переносным прибором, но может быть подключен с помощью встроенного реохорда (см. рис. 7) к самопишущему прибору, входящему в комплект газоанализатора. В этом случае

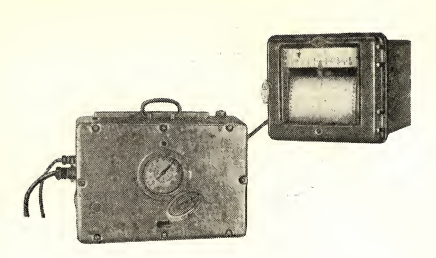


Рис. 9. Внешний вид газоанализатора ОП 8301
на пары ртути в воздухе с дублирующим показания самописцем

Рис. 10. Установка для градуировки автоматических газоанализаторов на пары ртути в воздухе

1 — тарнроаочная камера; *2* — градунруемый (поверяемый) газоаналнзатор; *3* — дознрующее устройство; *4* — щнт управлення установкой (установления концентрацнн а тарнроаочной камере); *5* — образцоаый газоаналнзатор

обеспечивается дистанционное дублирование и запись показаний приемника. Внешний вид газоанализатора показан на рис. 9.

Отсутствие методов получения заданных концентраций паров ртути, позволяющих производить градуировку газоанализаторов переносного типа с достаточной точностью, вызвало необходимость разработки в СКБ аналитического приборостроения специальной градуировочной установки. Она состоит из дозирующего устройства, образцового газоанализатора и тарировочной камеры (рис. 10).

Дозирующее устройство *3* предназначено для получения заданных концентраций паров ртути, необходимых для градуировки и контрольных поверок образцового газоанализатора *5*.

В тарировочную камеру *1* направляется поток паров ртути в воздухе, образованный путем пропускания воздуха над зеркалом ртути с помощью специальной газовой арматуры. Управление работой тарировочной камеры производится со специального пульта *4*. Изменение концентрации паров ртути в тарировочной камере осуществляется путем изменения объемной скорости потока воздуха, пропускаемого над зеркалом ртути и изменением температуры ртути.

Одновременно производится отбор газовой смеси для контроля образцовым газоанализатором *5*, относительно шкалы которого и производится градуировка испытуемого газоанализатора *2*.

С помощью тарировочной камеры представляется возможным провести градуировку газоанализатора, а также и поверку его работы в условиях, близких к условиям реальной эксплуатации.

Газоанализаторы типа ОП 8301 успешно прошли лабораторные испытания, показавшие целесообразность применения измерительной камеры в виде шахты. В настоящее время газоанализаторы проходят производственные испытания на промышленном объекте.

Дальнейшие работы с газоанализаторами этого типа будут проводиться с целью повышения чувствительности и возможности их использования в газовых средах с различным составом и содержанием неопределяемых компонентов.

Как уже было отмечено, в СКБ аналитического приборостроения, помимо рассмотренного прибора ОП 8301, был также разработан (в двух модификациях по пределам измерения) ультрафиолетовый газоанализатор для определения хлора в газовых смесях.

Хлор имеет широкую полосу поглощения в ультрафиолетовой области спектра, но наиболее интенсивно поглощает излучение с длинами волн 313, 334 и 365 *ммк*. С учетом этого лампа ПРК-4 с высокочастотным возбуждением, используемая в качестве источника излучения, применена в сочетании со светофильтром УФС-2. Такая комбинация позволяет получить достаточную энергию вышеуказанных линий, причем сигнал на выходе катодного повторителя от полного потока составляет 500—700 *мв*.

Приемником ультрафиолетовой радиации служит фотоэлемент СЦВ-6.

Принцип работы газоанализатора на хлор (см. рис. 11) аналогичен принципу работы вышеописанного прибора для определения концентраций паров ртути в воздухе. Электрические измерительные схемы этих двух приборов принципиально одинаковы.

Измерительная и сравнительная камеры выполнены из стеклянных трубок, к торцам которых эпоксидной смолой приклеены кварцевые стекла. Обе камеры установлены в металлической обойме. Обмен анализируемой смеси в измерительной камере осуществляется при помощи побудителя расхода (вибрационной газодувки), входящего в блок вспо-

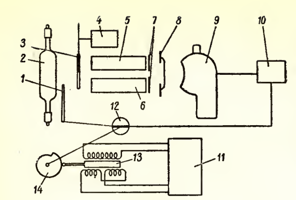


Рис. 11. Принципиальная схема устройства автоматического ультрафиолетового газоанализатора типов УФ 6201 и УФ 6202 для измерения концентраций хлора в газовых смесях

1 — оптический клин; *2* — ртутная лампа; *3* — обтюратор; *4* — вибратор; *5* — измерительная камера; *6* — сравнительная камера; *7* — светофильтры; *8* — нулевая заслонка; *9* — фотоэлемент; *10* — усилитель; *11* — самопишущий прибор; *12* — реверсивный двигатель; *13* — плунжер датчика; *14* — кулачок датчика

могательных устройств газоанализатора. Сравнительная камера заполнена воздухом нормального состава.

Модуляция потока ультрафиолетового излучения с частотой 50 *гц* производится при помощи обтюратора-флажка, установленного на входе камер и работающего от электромагнитного вибратора.

Оптическая компенсация осуществляется при помощи клина, приводимого в движение реверсивным двигателем. Запись показаний производится на самопишущем приборе ДСР1-07 с дифференциально-трансформаторной индукционной схемой. Измерительная схема пишущего устройства газоанализатора показана на рис. 12. С валом ревер-

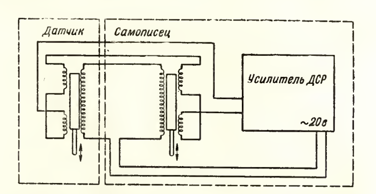


Рис. 12. Схема включения катушек датчика и самопишущего прибора ультрафиолетового газоанализатора типов УФ 6201 и УФ 6202

сивного двигателя кинематически связан плунжер индукционной катушки датчика, положение которого в катушке зависит от значения измеряемой величины (концентрации Cl_2). Идентичная катушка встроена в самопишущем приборе. Катушки датчика и самопишущего прибора включены по дифференциально-трансформаторной схеме.

Таким образом, каждому положению плунжера датчика, определяемому концентрацией хлора в измерительной камере, соответствуют вполне определенные положения плунжера в катушке самопишущего прибора и кинематически связанной с плунжером указательной стрелки относительно шкалы, отградуированной в объемных процентах концентрации хлора в газовой смеси.

Рис. 13. Внешний вид приемника ультрафиолетового газоанализатора типа УФ 6201

Газоанализатор на хлор является стационарным прибором. Внешний вид приемника показан на рис. 13. Газоанализаторы характеризуются следующими основными показателями:

	Тип УФ 6201	Тип УФ 6202
Пределы измерения . .	0—2% Cl_2	0—0,3% Cl_2
Чувствительность . . .	0,1% Cl_2	0,02% Cl_2
Основная погрешность .	±5% (отн.) от верхнего предела измерения	

Время установления показаний не превышает 5 *мин.*

В. И. КОНСТАНТИНОВ

Научно-исследовательскнй н проектный инстнтут по комплексной автоматнзацнн в нефтяной и хнмнческой промышленностн (НИПИ «Нефтехнмавтомат»)

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР НА ХЛОР СО ШКАЛОЙ 80—100%

Газообразный хлор при нормальных условиях имеет сравнительно широкий электронный спектр поглощения, расположенный в ультрафиолетовой и, частично, в видимой областях спектра с максимумом поглощения при излучении $\lambda = 3340$ Å. В смесях газов, обычно встречающихся в практике, хлор сохраняет избирательное поглощение в ультрафиолетовой области спектра и не перекрывает спектры поглощения других компонентов. Это дает возможность воспользоваться для количественного анализа хлоргазовых смесей законом Ламберта-Бэра, который для монохроматического излучения с длиной волны λ имеет вид

$$\Phi_\lambda = \Phi_{o_\lambda} e^{-\varepsilon_\lambda cd}$$

или

$$D_\lambda = \ln \frac{\Phi_{o_\lambda}}{\Phi_\lambda} = \varepsilon_\lambda cd,$$

где Φ_λ — поток излучения, выходящего из поглощающего вещества;
$\Phi_{o\lambda}$ — поток излучения, входящего в поглощающее вещество;
D_λ — оптическая плотность вещества;
ε_λ — молекулярный натуральный показатель поглощения. *л/гмоль·см;*
c — концентрация поглощающего вещества, *гмоль/л*;
d — толщина слоя поглощающего вещества, *см.*

Допустим, что через слой хлоргазовой смеси проходят попеременно два монохроматических потока $\Phi_{o\lambda}$ и $\Phi_{o\lambda_2}$, по выходе из слоя газа они будут ослаблены в зависимости от значений ε_{λ_1} и ε_{λ_2}, т. е.

$$\Phi_{\lambda_1} = \Phi_{0_{\lambda_1}} \cdot e^{-\varepsilon_{\lambda_1} cd};$$

$$\Phi_{\lambda_2} = \Phi_{0_{\lambda_2}} \cdot e^{-\varepsilon_{\lambda_2} cd}.$$

Отношение этих двух потоков будет равно:

$$\frac{\Phi_{\lambda_1}}{\Phi_{\lambda_2}} = \frac{\Phi_{0_{\lambda_1}}}{\Phi_{0_{\lambda_2}}} \cdot e^{cd(\varepsilon_{\lambda_2} - \varepsilon_{\lambda_1})}.$$

Путем нескольких математических преобразований это отношение можно выразить через соответствующие оптические плотности газовой смеси

$$D_{\lambda_1} \text{ и } D_{\lambda_2}$$

$$D_{\lambda_2} - D_{\lambda_1} = cd(\varepsilon_{\lambda_2} - \varepsilon_{\lambda_1}),$$

откуда

$$c = \frac{D_{\lambda_2} - D_{\lambda_1}}{d(\varepsilon_{\lambda_2} - \varepsilon_{\lambda_1})}.$$

Если один из монохроматических потоков, например $\Phi_{0_{\lambda_2}}$, будет взят в области спектра, где ε_{λ_2} хлора и его спутников равны нулю, то концентрация c будет однозначно связана только с D_{λ_1}, т. е. при $\varepsilon_{\lambda_2} = 0$ и $D_{\lambda_2} = 0$

$$c = \frac{D_{\lambda_1}}{d\,\varepsilon_{\lambda_1}}.$$

Это выражение показывает, что величина излучения Φ_{λ_1} будет зависеть от содержания хлора в смеси, тогда как излучение Φ_{λ_2} будет проходить хлор без ослабления, т. е.

$$\Phi_{\lambda_1} = f(c);$$

$$\Phi_{\lambda_2} = \text{const}.$$

Приведенное несложное рассуждение дает возможность сделать вывод, что для того, чтобы определить концентрацию хлора в газовой смеси, достаточно измерить разность между Φ_{λ_1} и Φ_{λ_2} или, что то же

$$c = f_1(\Phi_{\lambda_1} - \Phi_{\lambda_2}).$$

Это можно осуществить, помещая между источником излучения и оптическим приемником избирательные светофильтры, которые в одном случае пропускали бы излучение Φ_{λ_1}, а в другом Φ_{λ_2}.

Точность измерения разности излучения Φ_{λ_1} и Φ_{λ_2} можно значительно повысить, используя дифференциальный метод измерения двух световых потоков путем изменения величины излучения Φ_{λ_2} по закону изменения излучения Φ_{λ_1} в зависимости от концентрации хлора в смеси при помощи фотометрических схем.

Институтом НИПИ «Нефтехимавтомат» разрабатывается спектрофотометрический электронный газоанализатор для определения хлора в хлоргазе с пределами измерения 80—100% Cl_2, в котором реализуется вышеизложенный метод качественного анализа хлоргазовых смесей.

Блок-схема прибора приведена на рис. 1.

Излучение от источника излучения — ртутной лампы *1* — через щель *2* при помощи конденсора *3* подается на входную щель *5*, перекрываемую специальным светофильтром *4*. Выйдя из щели, излучение через линзу *6* попадает в газовую кювету *7* с прозрачными торцами, через которую непрерывно прокачивается исследуемый хлоргаз. Далее, пройдя линзу *8* и корректирующий фильтр *9*, излучение на своем пути к фотоэлементу *12* встречает специальный вращающийся оптический коммута-

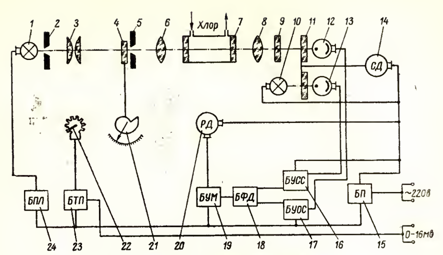


Рис. 1. Блок-схема газоанализатора на хлор

тор *11*. Оптический коммутатор представляет собой вращаемую синхронным двигателем *14* кассету с отверстиями, в которую вставляются две группы светофильтров. Одна группа светофильтров пропускает излучение, хорошо поглощаемое хлором, и отфильтровывает излучение, не поглощаемое хлором; другая группа пропускает только то излучение, которое практически не поглощается хлором и служит сравнительным излучением.

При использовании в качестве источника излучения ртутной лампы применимы стандартные стеклянные светофильтры типа ФС-1, ЖС-18, СЗС-18. Светофильтры ФС-1 в паре с СЗС-18 хорошо пропускают спектральные линии излучения ртути $\lambda_1=4050$ Å и $\lambda_2=4360$ Å, поглощаемые хлором, а светофильтры ЖС-18 и СЗС-18 пропускают излучение $\lambda_3 = 5460$ Å, практически не поглощаемое хлором.

Светофильтр СЗС-18 закрепляется неподвижно перед оптическим коммутатором, а светофильтры ЖС-18 и ФС-1 вставляются в него. Благодаря такому подбору светофильтров при вращении коммутатора на фотоэлемент *12* будет попеременно подаваться то поглощаемое хлором излучение, то пропускаемое им.

Подбором длины газовой кюветы можно добиться такого положения, при котором для заданной концентрации хлора в смеси, токи фотоэлемента будут одинаковы, как для линии λ_1 и λ_2, так и для линии λ_3, чем достигается оптическое равновесие схемы.

При изменении концентрации газа это равновесие нарушится, и через фотоэлемент потечет переменный ток, пропорциональный разности двух излучений. Переменный ток фотоэлемента усиливается электронным блоком усиления основного сигнала *17* (БУОС) и сравнивается по фазе и величине в блоке фазового детектора *18* (БФД) с синхронизирующим сигналом. Синхронизирующий сигнал снимается с фотосопротивления *13*, периодически освещаемого лампой накаливания *10* при вращении оптического коммутатора, и усиливается в блоке усиления *16* (БУСС). Блок фазового детектора управляет через усилитель мощности *19* (БУМ) реверсивным двигателем *20*, на оси которого нанесен профилированный кулачок *21*, связанный кинематически со стрелкой прибора и со стеклянным компенсационным светофильтром *4*, перекрывающим щель *5*.

Компенсационный светофильтр, подбирается так, чтобы он пропускал излучение, поглощаемое хлором, и задерживал излучение, не поглощаемое хлором. В данном случае был применен стеклянный светофильтр ФС-1.

Кроме указанных элементов схема содержит блок питания *15* (БП), блок питания ртутной лампы *24* (БПЛ) и блок телепередачи показаний прибора *23* (БТП). Блок питания ртутной лампы содержит в себе генератор высокой частоты, выполненный на лампе 6П3, и служит для возбуждения высокочастотного разряда в лампе типа ПРК-4. Телепередача показаний прибора осуществляется реостатным датчиком *22*, питаемым стабилизированным постоянным током, и используется в сочетании с автоматическими потенциометрами типа ЭПД, ЭПП и др.

Все элементы и детали прибора заключены в брызгонепроницаемый корпус, имеющий штуцер для поддува нейтрального газа во внутреннюю полость. Газовая кювета вставляется в специальную камеру, изолирующую ее от внутренней полости прибора. Прибор закрывается передней стенкой при помощи винтов с барашками. Общий вид прибора со снятой передней крышкой представлен на рис. 2. Шкала прибора гра-

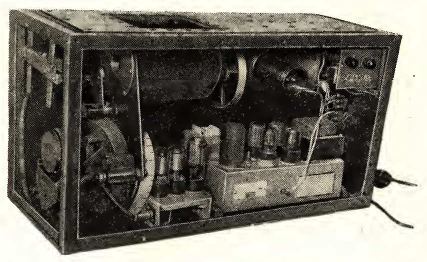


Рис. 2. Общий вид газоанализатора на хлор со снятой передней стенкой

дуировалась хлоразотными смесями методом непрерывного смешения (динамической дозировкой). Контроль состава газовой смеси осуществлялся химическим анализом.

Точность показаний прибора получилась относительно невысокой и составила ±10% от диапазона шкалы, что объясняется трудностями приготовления эталонных смесей и отсутствием точной стабилизации параметров анализируемого газа. Испытания прибора в производственных условиях показали сравнительно удовлетворительные результаты. При этом, однако, выявлен ряд дополнительных замечаний, которые в настоящее время устраняются.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Чулановский. Введение в молекулярный спектральный анализ.— Гостехиздат. М.—Л. 1951.

2. L. G. Glasser. „J. Opt. Soc. Amer.". 45 (1955) 7. С. 556.

Л. Н. БАЛАШОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЙ В ГАЗОАНАЛИЗАТОРАХ НА ХЛОР И ДВУОКИСЬ ХЛОРА

Хлор и двуокись хлора имеют характерные полосы поглощения в ближней ультрафиолетовой и в видимой областях спектра. Максимум коэффициента поглощения для хлора лежит при $\lambda = 334$ *ммк* и равен 65,5 $\frac{1}{моль/л \cdot см}$. Максимум коэффициента поглощения для двуокиси хлора лежит при $\lambda = 360$ *ммк* и равен 1200—1300 $\frac{1}{моль/л \cdot см}$.

Для автоматического определения концентрации этих газов нами выбран известный абсорбционный фотометрический метод.

Стоимость и сложность современных компенсационных фотометров и фотоколориметров заставили обратить внимание на простые схемы дифференциальных приборов, обеспечивающих ту же чувствительность при сохранении точности. Естественно, что простая схема не может быть хорошей без надежного, стабильного фотоприемника.

В качестве фотоприемников для газоанализатора были выбраны фотосопротивления из монокристалла сернистого кадмия типа ФСК-М, разработанные институтом Физики АН УССР [1]. Свойства этих и других фотосопротивлений, а также области их применения описаны в литературе [2, 3].

Фотосопротивления из монокристалла сернистого кадмия имеют ряд преимуществ перед другими фотоприемниками: большую чувствительность к ультрафиолетовой радиации, отсутствие старения, малые размеры и др. Спектральная чувствительность этих фотосопротивлений имеет максимум при $\lambda = 505$—510 *ммк* и круто падает в обе стороны. На рис. 1 приведены сравнительные спектральные характеристики фотосопротивлений из монокристалла и порошка сернистого кадмия.

Вольтамперные характеристики фотосопротивлений при освещении их белым светом линейны до больших значений напряжений и токов [1]. Совершенно другая картина наблюдается при освещении фотосопротивлений радиацией, прошедшей через светофильтры типа ФС-1, СЗС-12 и др. Вследствие уменьшения интенсивности светового потока после прохождения через светофильтр, а также уменьшения чувствительности

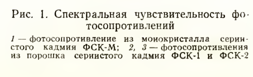
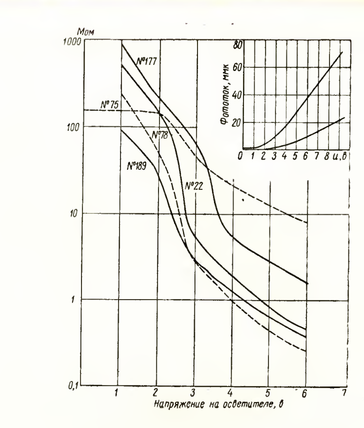


Рис. 1. Спектральная чувствительность фотосопротивлений

1 — фотосопротивление из монокристалла сернистого кадмия ФСК-М; *2, 3* — фотосопротивления из порошка сернистого кадмия ФСК-1 и ФСК-2



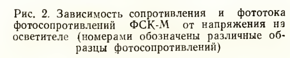


Рис. 2. Зависимость сопротивления и фототока фотосопротивлений ФСК-М от напряжения на осветителе (номерами обозначены различные образцы фотосопротивлений)

вольтамперные характеристики у некоторых образцов фотосопротивлений существенно нелинейны даже при небольших напряжениях. Это обстоятельство заставляет более внимательно выбирать фотосопротивления по этой характеристике.

Зависимость сопротивления и фототока фотосопротивлений от напряжения на осветителе (люксамперная характеристика) не линейна до напряжения 3—3,5 *в* (в качестве осветителя использовалась лампа СЦ-68, 30 *вт*, 8 *в*). В рабочей области при напряжении 6—8 *в* эти характеристики можно считать линейными. Как видно из рис. 2, характеристики для разных образцов фотосопротивлений имеют значительный разброс, что вызывает необходимость отбора фотосопротивлений, обладающих одинаковыми или близкими параметрами, для использования их в газоанализаторе.

В качестве измерительной схемы газоанализатора на хлор и двуокись хлора была выбрана схема моста постоянного тока (рис. 3). Разбаланс моста ΔU при заданных R_1 и R_4 зависит, как показал опыт, от суммы сопротивлений R_2+R_3, а также от суммы токов $I_р+I_{ср}$, где $I_р$ — ток в рабочем фотосопротивлении, а $I_{ср}$ — ток в сравнительном фотосопротивлении, причем эти зависимости практически линейны (рис. 4). Как видно из рисунка, при $R_2+R_3=3000$ *ом* и при $I_р+I_{ср}=$ $=80$ *мка* $\Delta U=50$—60 *мв*.

Таким образом, величина разбаланса мостовой схемы с фотосопротивлениями вполне достаточна для использования стандартного усилителя и стандартного реохорда, что дает возможность применить типовой компенсатор на базе приборов ЭПД или ЭМД.

Для уменьшения влияния колебания напряжения на осветителе применен феррорезонансный стабилизатор напряжения типа СН-250. Кроме того, было подобрано соотношение фототоков, обеспечившее минимум отклонения прибора при колебаниях напряжения $\pm 20\%$. Для уменьшения температурной погрешности приемник газоанализатора термостатирован при температуре $+35^\circ$ С.

На основе рассмотренной выше мостовой схемы был создан опытный образец газоанализатора на хлор и прибор для определения двуокиси хлора.

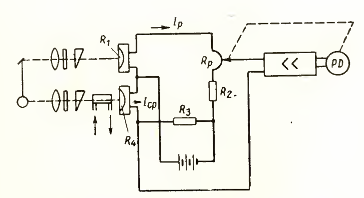


Рис. 3. Принципиальная схема газоанализатора на хлор и двуокись хлора

R_1 — рабочее фотосопротивление; R_2 — переменное проволочное сопротивление; R_3 — постоянное проволочное сопротивление; R_4 — сравнительное фотосопротивление; $R_р$ — сопротивление реохорда электронного компенсатора

Градуировка газоанализатора на хлор проводилась по газовым смесям, составленным в газометрах. При длине рабочей кюветы, равной 250 *мм,* и светофильтре ФС-1 прибор имеет линейную шкалу. При этом изменение пропускания в рабочей кювете, соответствующее измененной концентрации хлора в пределах всей шкалы (80—100%), составляет, примерно, 6,6%.

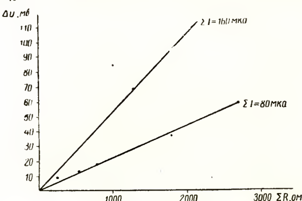


Рис. 4. Зависимость чувствительности мостовой схемы от суммы R_2+R_3

Основная погрешность прибора составляет ±5% от диапазона измерения или ±1% от верхнего предела измерения. Прибор имеет большую погрешность, связанную с колебанием давления. Теоретически вычисленная погрешность при колебании давления в 10 *мм* рт. ст. составила для данного прибора 6% от диапазона измерения, что было подтверждено экспериментально.

Изменение давления на 29,4 *мм* рт. ст. (400 *мм* вод. ст.) вызвало изменение показания прибора на 18% от диапазона измерения, или на 6,13% на 10 *мм* рт. ст., что хорошо согласуется с расчетной величиной. Это явление, по-видимому, можно использовать для проверки прибора при наличии известной концентрации в одной точке шкалы. Большая зависимость показаний прибора от давления требует тщательной стабилизации давления. С этой целью нами был изготовлен простейший мембранный регулятор давления, поддерживающий давление в пределах 0—50 *мм* вод. ст. при колебаниях давления в линии в пределах 0,2—1,5 *атм.*

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Фотосопротивления обладают высокой чувствительностью, стабильностью и могут с успехом применяться в измерительных схемах.

2. Мостовая схема с фотосопротивлениями при применении электронного компенсатора позволяет создать простой и надежный газоанализатор, работающий в ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Замена фотосопротивлений ФСК-М на другие, например, типа ФС-А, позволит при необходимости использовать ближнюю инфракрасную область.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сернисто-кадмиевые фотосопротивления типа ФСК-М1 и ФСК-М2.— Инструкция ии-та физики АН УССР. Киев. 1955.
2. Б. Т. Коломиец. ЖТФ. **19** (1949) 1. С. 126.
3. Б. Т. Коломиец. «Электричество». 1951. 11. С. 44.

Д. В. ИСАЕВ

Конструкторское бюро «Цветметавтоматика»

АВТОМАТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАРОВ РТУТИ В АТМОСФЕРЕ ЦЕХОВ И В ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ

Измерение концентрации ртутных паров в воздухе производственных помещений производится химическими методами, требующими больших затрат времени на отбор пробы и проведение анализа и к тому же дающими большую погрешность.

Химический анализ усложняется тем, что ртутные пары обладают малой упругостью и крайне неравномерно распределяются и плохо перемешиваются в потоках воздуха. Поэтому в каждой точке отбора пробы концентрация может резко меняться во времени в зависимости от случайных завихрений воздуха, изменения условий вентиляции и т. д.

Правильную картину распределения ртутных паров в помещении можно получить только с помощью автоматического и достаточно быстродействующего прибора после многочасовых наблюдений.

Попытки найти замену химическим методам определения концентрации ртутных паров делались уже давно. Наиболее удачные из них связаны с использованием избирательного поглощения парами ртути ультрафиолетового излучения на длине волны 2537 Å. Ряд таких приборов разработан и выпускается иностранными фирмами. В Советском Союзе такие приборы разработаны в ЦКТМ им. Ползунова и в ЛФТИ АН СССР, однако промышленный выпуск их отсутствует. Разработанные приборы обладают рядом недостатков, затрудняющих их применение в промышленных условиях.

Так, приборы иностранных фирм и приборы ЦКТИ требуют проверки нуля перед измерением, не осуществляют записи показаний. Из двух приборов, разработанных ЛФТИ, один — переносный, периодического действия, второй представляет собой сложную, громоздкую систему с автоматической проверкой нуля. Даже в этих приборах, по нашему мнению, наиболее совершенных, не приняты меры для устранения влияния других газов и паров на их показания.

Особое место занимает прибор, разработанный в ЦНИИолово. В приборе используется колориметрический метод измерения, основан-

ный на химическом взаимодействии ртути со специальным составом, который при этом меняет свой цвет. Состав нанесен на непрерывно движущуюся перед фотоэлементом бумажную ленту. Прибор работает автоматически, производя измерение и запись на суточную диаграмму. Конструктивное исполнение позволяет применять его в промышленных условиях. Органическим недостатком прибора является его низкая чувствительность, позволяющая измерять только большие концентрации ртутных паров.

Разработанный в КБ «Цветметавтоматика» прибор типа ИКРП-445 предназначен для непрерывного автоматического измерения и регистрации концентрации ртутных паров в атмосфере производственных помещений промышленных предприятий и подачи сигнала при превышении допустимой концентрации. Действие прибора основано на явлении резонансного поглощения ртутными парами ультрафиолетового излучения с длиной волны 2537 Å.

Конструирование прибора, работающего в ультрафиолетовой части спектра, связано с особыми трудностями, возникающими из-за того, что отсутствуют светофильтры для пропускания в области длин волн короче 3000 Å. К тому же большинство фотоэлементов имеет максимум чувствительности в видимой части спектра излучения, а фотоэлементы, предназначенные для работы в ультрафиолетовой части, обладают весьма малой чувствительностью *.

Особенности, отличающие прибор ИКРП-445 от известных приборов для измерения концентрации ртутных паров, заключаются в том, что прибор ИКРП-445 выполнен по полностью компенсационной схеме с одним источником излучения и одним приемником, и в том, что спектральные характеристики источника и приемника излучения обеспечивают избирательную по отношению к сопутствующим парам и газам чувствительность к присутствию ртутных паров.

Основными элементами прибора (рис. 1) являются: источник ультрафиолетового излучения — ртутная лампа, приемник излучения — вакуумный фотоэлемент, блок кювет и насос. Контролируемый воздух, содержащий пары ртути, пропускается через блок кювет с кварцевыми окошками на торцах. Блок кювет разделен на две равные кюветы: верхнюю *16* — сравнительную — герметически закрытую и содержащую чистый воздух, и нижнюю *17* — рабочую, через два штуцера которой пропускается контролируемый воздух. Свет от ртутной газосветной лампы *10* проходит через обе кюветы и падает на фотоэлемент *4*. Перед рабочей кюветой установлена подвижная шторка *15*, связанная со стрелкой прибора *7*, перед сравнительной — неподвижная шторка *9*. Положение шторок регулируется таким образом, чтобы при отсутствии ртути в воздухе и нулевом положении стрелки прибора через обе кюветы проходило одинаковое количество света.

Между кюветами и фотоэлементами расположена рамка вибрационного модулятора света *18*, которая попеременно, с частотой 50 *гц*, открывает то рабочую, то эталонную кювету. Если световые потоки, проходящие через обе кюветы, равны между собой, то на фотоэлемент падает постоянный, немодулированный свет. При появлении ртутных паров поглощение света в рабочей кювете возрастает, равновесие нарушается, появляется переменная составляющая в световом потоке и токе фотоэлемента. Этот сигнал усиливается усилителем переменного тока *5* и по-

* См. также статьи М. Л. Вейнгерова, Е. К. Печникова и Ю. Я. Денисова в настоящем сборнике

дается на двигатель *6*, который поворачивает подвижную шторку до тех пор. пока за счет дополнительного открытия рабочей кюветы не восстановится равновесие. Аналогично работает схема и при изменениях концентрации ртути — двигатель всегда вращается до тех пор, пока рабочий световой поток не сравняется с эталонным.

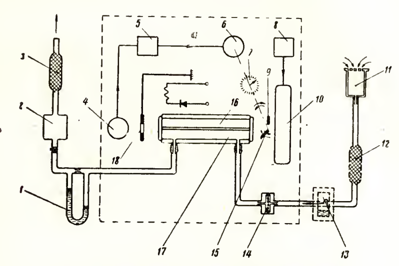


Рис. 1. Принципиальная схема прибора ИКРП-445

1 — реометр; *2* — иасос; *3* — фильтр для очистки воздуха от пароа ртути: *4* — фотоэлемент; *5* — усилитель перемеииого тока; *6* — двигатель; *7* — стрелка прибора; *8* — геиератор УВЧ; *9* — иеподаижная шторка; *10* — ртутиая газосаетиая лампа; *11* — пробоотбориик; *12* — фильтр для очистки воздуха от пароа ртути, устаиааливаемый при проаерке иуля; *13* — эталонный источиик ртутных пароа; *14* — пылеаой фильтр; *15* — подвижная шторка; *16* — срааиительиая кювета; *17* — рабочая кювета; *18* — аибрациоииый модулятор света

Изменения внешней среды и элементов схемы не влияют на результаты измерения: изменение света лампы, старение фотоэлемента, колебания питающего напряжения одинаково сказываются на рабочей и сравнительной составляющих, не вызывая появления переменного тока на выходе усилителя.

Ртутная газосветная лампа питается от генератора УВЧ, работающего на частоте 30 *Мгц*. При этом более 90% энергии излучения лампы приходится на длину волны 2537 Å. Магниевый фотоэлемент, примененный в приборе, чувствителен только к ультрафиолетовому излучению и имеет красную границу чувствительности около 3000—3500 Å. Благодаря такому сочетанию спектральных характеристик источника и приемника излучения прибор оказывается в основном чувствительным только к парам ртути.

На входе прибора установлены два пылевых фильтра, ограждающие рабочую кювету и трассу от засорения, один — в пробоотборнике *11*, другой *14* — внутри прибора. Насос *2* расположен на выходе из прибора и работает на всасывание. Между прибором и насосом должен быть смонтирован реометр *1* для установки расхода воздуха 1 *л/мин*. За насосом имеется фильтр *3* для очистки выбрасываемого воздуха от ртути.

Газоанализатор сконструирован на базе электронного самопишущего моста типа ЭМД-212 (рис. 2), в корпусе которого смонтированы электронный и измерительный блоки прибора. Насос, пробоотборник, фильтр, и эталонный источник ртутных паров расположены отдельно.

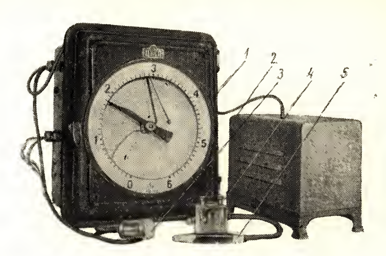


Рис. 2. Прибор ИКРП-445

1 — электронный мост ЭМД-212; *2* — насос; *3* — пробоотборник; *4* — эталонный источник ртутных паров; *5* — фильтр для очистки воздуха от паров ртути

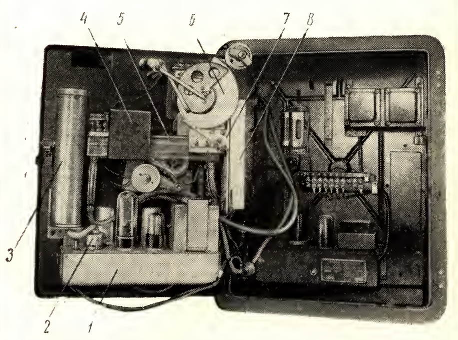


Рис. 3. Прибор ИКРП-445 с открытой крышкой и откинутым кронштейном

1 — генератор УВЧ и выпрямитель; *2* — переходная колодка; *3* — фотоэлемент с электрометрическим каскадом; *4* — узел вибрационного модулятора света; *5* — кюветы; *6* — кулачок; *7* — узел шторок; *8* — узел ртутной лампы

Электронный блок (рис. 3) состоит из двух узлов: в первом размещен фотоэлемент с электрометрическим каскадом, во втором — генератор УВЧ и выпрямитель.

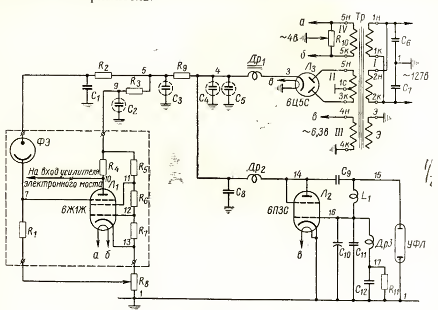


Рис. 4. Принципиальная схема **электронного блока**

Принципиальная схема электронного блока приведена на рис. 4. Генератор УВЧ собран по трехточечной схеме на лампе 6П3С, включенной в триодном режиме. Генератор питает ртутную лампу БУВ-ОП, которая находится в измерительном блоке и подсоединяется к генератору коаксиальным кабелем. Фотоэлемент с электрометрическим каскадом установлен в стальной трубе, имеющей отверстие против фотоэлемента. Весь узел крепится к внутренней стороне кронштейна базового прибора и соединяется с электронным блоком с помощью переходной колодки.

В условиях прибора ток фотоэлемента составляет 10^{-8}—10^{-9} *а*, поэтому входная лампа усилителя поставлена в «электрометрический» режим. Управляющей сеткой служит третья сетка лампы. На все электроды и на накал поданы пониженные напряжения, при которых ток третьей сетки не превышает 10^{-11} *а*. Выходной сигнал снимается непосредственно с анода лампы 6Ж1Ж и подается на вход электронного усилителя базового прибора. Выпрямитель электронного блока собран на кенотроне 6Ц5С по двухполупериодной схеме.

Измерительный блок (рис. 3) включает в себя кюветы, узел вибрационного модулятора света, узел шторок и узел ртутной лампы. Блок крепится к мотору базового прибора, причем конструкция блока позволяет снимать все узлы с основания блока без снятия всего блока.

Кюветы изготовлены из органического стекла и представляют собой два канала прямоугольного сечения, разделенные тонкой перегородкой и заклеенные с торцов кварцевыми стеклами. В случае запыления рабочая кювета может быть снята, штуцеры вывинчены и через освободившиеся отверстия может быть произведена очистка внутренних стенок кюветы и кварцевых стекол.

Вибрационный модулятор света состоит из электромагнита, на якоре которого укреплена модулирующая рамка. Модулятор закрывается

съемной крышкой. Катушка электромагнита питается пульсирующим током частотой 50 *гц* через германиевый выпрямитель типа ДГ-Ц27. Весь узел вибрационного модулятора может быть снят и установлен без нарушения настройки прибора.

Ртутная лампа типа БУВ-ОП смонтирована на двух стойках с пружинными контактами и закрыта сверху алюминиевым экраном-отражателем.

Из базового прибора ЭМД-212 изъята измерительная часть. На место снятого реохорда электронного моста установлен кулачок, управляющий подвижной шторкой; профиль кулачка обеспечивает линейность шкалы.

Для сигнализации о превышении допустимых значений концентрации ртутных паров используются конктаты системы трехпозиционного регулирования.

Подвод и отвод контролируемого воздуха осуществляется через два отрезка хлорвиниловых трубок, выведенных через эбонитовую пробку в штуцере прибора.

В качестве насоса для просасывания через прибор контролируемого воздуха используется серийный компрессор типа КВМ-8. В блоке насоса расположены также сопротивления и конденсатор фазовращателя вибрационного модулятора, вынесенные из прибора во избежание дополнительного разогрева.

Фильтр для очистки воздуха от паров ртути представляет собой стеклянную трубку, заполненную йодированным активированным углем, закрытую с обоих концов ватными пробками.

Эталонный источник ртутных паров представляет собой сосуд, заполненный на одну четверть ртутью. Через сосуд в горизонтальном направлении проходит трубка, по которой с постоянной скоростью перекачивается чистый воздух, прошедший через фильтр. В стенке трубки имеется отверстие. Пространство над ртутью насыщено ртутными парами — концентрация ртутных паров зависит при данной температуре только от скорости протягивания воздуха. Термостатирование эталонного источника ртутных паров рекомендуется осуществлять, поместив эталон в сосуд с водой, имеющей температуру окружающей среды (каждый источник проградуирован в пределах от +20 до +28° С при скорости воздуха 1 *л/мин*).

Проверка градуировки прибора производится включением эталона в разрыв трассы у входа в прибор. Предварительно производится проверка и подгонка нуля. Для этого на входе эталона обязательно устанавливается фильтр для очистки от паров ртути. Ртутным термометром измеряется температура эталона и тщательно регулируется расход протягиваемого воздуха (1 *л/мин*). По градуировочной кривой определяется концентрация ртутных паров при данной температуре и сверяется с показаниями прибора. При значительных отклонениях показаний прибора от эталонной концентрации проводится соответствующая корректировка градуировки.

Прибор ИКРП-445 позволяет наладить систематический круглосуточный контроль содержания ртути в воздухе производственных помещений и, в частности, контролировать правильность ведения технологического процесса обжига ртутной руды, когда выбивание печных газов приводит к большим потерям ртути и создает опасность для персонала цеха. С помощью прибора ИКРП-445 можно проверять эффективность систем вентиляции, определять наиболее опасные точки в помещении, в которых нельзя находиться длительное время, находить места утечки ртутных паров.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИБОРА

Диапазон измерения — $0{,}1 \div 0{,}6$ *мг/м*^{3}.

Порог чувствительности прибора — 0,01 *мг/м*^{3}.

Изменение показаний прибора не превышает ±2,5% от верхнего предела шкалы при колебаниях температуры окружающей среды от +5 до +30° С и колебаниях напряжения сети в пределах от 85 до 110% от номинального.

Производительность насоса — 1 *л/мин*.

Прибор выполнен в герметическом, а насос — в защитном исполнении, и рассчитан на непрерывную круглосуточную работу.

Питание прибора осуществляется от сети переменного тока 220 *в*, 50 *гц*. Потребляемая мощность 200 *ва*.

Вес прибора — около 30 *кг*, насоса — 13 *кг*.

Промышленные испытания двух приборов типа ИКРП-445 и опыт эксплуатации нескольких приборов, выпущенных КБ ЦМА, показали их работоспособность в условиях промышленных предприятий.

КБ ЦМА продолжает работы по совершенствованию прибора. Разработаны опытные образцы прибора со шкалой 0—0,06 *мг/м*^{3} (подобного прибору ИКРП-445) и ручного неавтоматического прибора с тремя пределами измерения: 0—0,03, 0—0,1 и 0—0,6 *мг/м*^{3}.

П. И. БРЕСЛЕР

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

До последнего времени оптико-акустический эффект был известен только в инфракрасной области спектра. Поэтому считалось, что одноэлементные газы и пары (азот, кислород, хлор, аргон, пары ртути и т. п.), не поглощающие инфракрасную радиацию, не поддаются анализу оптико-акустическим методом. Однако недавно оптико-акустический эффект был обнаружен как в ультрафиолетовой [1], так и в видимой областях спектра. Этот эффект как бы перекидывает «мостик» между оптико-акустическим методом, применявшимся до сих пор только в инфракрасной области спектра, и методом, основанным на поглощении газами и парами ультрафиолетовой радиации.

Оптико-акустический эффект в ультрафиолетовой области спектра был получен [1] при использовании водородной лампы с модуляцией ее излучения на частоте 400 *гц* за счет подачи на анод лампы переменного напряжения от преобразователя частоты. Лампа была снабжена окном из естественного флюорита, коротковолновая граница пропускания которого находится при 1200Å. Оптико-акустическая камера с электродинамическим микрофоном заполнялась поочередно кислородом, азотом и ацетиленом. Было установлено, что на каждом из этих газов возникает оптико-акустический эффект различной величины, причем значение отношения «сигнал-помеха» на выходе усилителя с полосой пропускания около 30 *гц* для кислорода и азота составляет 6—8, а для ацетилена 35.

При изучении оптико-акустического эффекта в ультрафиолетовой области использовалась установка, собранная из узлов типового оптико-акустического газоанализатора конструкции СКБ аналитического приборостроения (рис. 1). Источниками ультрафиолетовой радиации служили лампы УФО или ПРК-4. Для выделения ультрафиолетовой и задержания инфракрасной области спектра применялись стеклянные светофильтры УФС-1 толщиной 3 *мм*. В качестве фильтров для выделения ин-

фракрасной радиации использовались пластинки из германия толщиной 1 *мм*.

Оказалось, что при облучении лампой УФО оптико-акустической камеры, заполненной хлором, на выходе катодного повторителя развивалась электродвижущая сила до 10 *мв* (второй оптический канал был при этом перекрыт). При замене лампы УФО ртутно-кварцевой лампой ПРК-4 (включенной приблизительно на 20% номинальной мощности) э. д. с., развиваемая камерой, возросла до 20—25 *мв*. Значение отношения э. д. с., развиваемой камерой, к суммарной электрической и акустической помехе, измеренное на входе усилителя, достигало, примерно, 50.

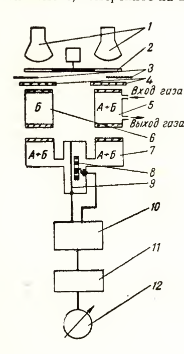


Рис. 1. Схема установки для наблюдения оптико-акустического эффекта в ультрафиолетовой области спектра

1 — источники радиации; *2* — обтюратор с двигателем; *3* — диафрагмы; *4* — светофильтры; *5* — абсорбционная кювета; *6* — сравнительная кювета; *7* — оптико-акустическая камера; *8* — микрофон; *9* — мембрана; *10* — катодный повторитель; *11* — усилитель; *12* — индикатор
А — исследуемый газ; *Б* — газ, не поглощающий радиацию в данной спектральной области

На рис. 2 приведена осциллограмма э. д. с., полученная при применении лампы ПРК-4. На осциллограмме видна «гребенка» частоты 100 *гц*, накладывающаяся на основную частоту модуляции 6 *гц* и возникающая вследствие модуляции излучения лампы частотой сети. На том же рисунке приведена для сравнения осциллограмма оптико-акустического эффекта, возникающего под действием инфракрасной радиации в поглощающем ее газе. Отсутствие «гребенки» объясняется значительной тепловой инерцией излучателя инфракрасной радиации.

На рис. 3 изображены газовые характеристики, т. е. значения э. д. с. в зависимости от концентрации газа в абсорбционной кювете при различных типах применяемых ламп. Длина абсорбционной кюветы равнялась 20 *мм*. Чтобы сделать результаты измерений сопоставимыми при разных источниках радиации, они приведены в виде отношения сигнала при наличии газа в абсорбционной кювете к сигналу при полностью перекрытом рабочем канале.

Интересное явление возникает при введении в оптико-акустическую камеру, заполненную хлором, добавки водорода. Оптико-акустический эффект в ультрафиолетовой области при этом сначала резко увеличивается в несколько раз по сравнению с эффектом на чистом хлоре, а за-

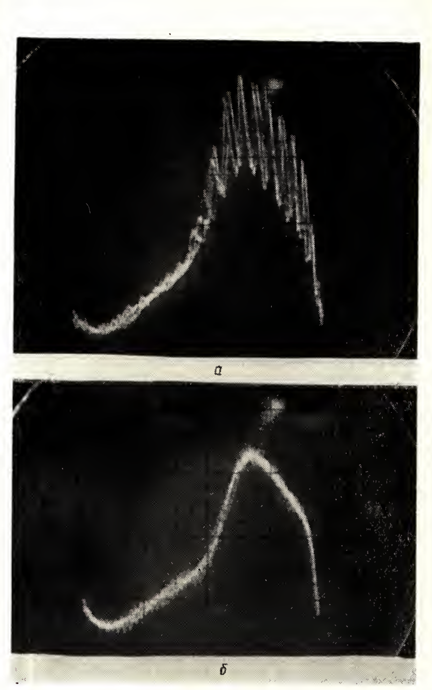


Рис. 2. Осциллограммы оптико-акустического эффекта в ультрафиолетовой (*а*) и инфракрасной (*б*) областях спектра

тем в течение нескольких часов убывает до величины меньшей, чем на чистом хлоре. Последующие повторные добавки водорода приводят к подобному же явлению, но уже в меньшей степени. Указанное явление можно объяснить возникновением дополнительного оптико-акустического эффекта при фотохимической реакции хлора с водородом, возникающей в полупериоды облучения и прекращающейся во время темновых пауз. Постепенное уменьшение этого явления во времени обусловлено необратимостью фотохимической реакции, при которой образуется хлористый водород, не имеющий полос поглощения в диапазоне ультрафиолетового спектра излучения ламп УФО и ПРК-4.

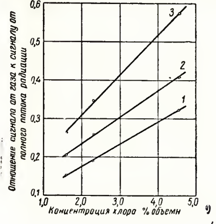


Рис. 3. Зависимость оптико-акустического эффекта в ультрафиолетовой области спектра от концентрации хлора в абсорбционной кювете (газовые характеристики) при различных источниках радиации

1 — лампа УФО; *2* — лампа ПРК-4; *3* — лампа ПРК-4 со светофильтром УФС-1

Так как фотохимическая реакция между хлором и водородом возможна только при условии диссоциации части молекул хлора под воздействием радиации, несомненно, что такая диссоциация играет определенную роль в возникновении оптико-акустического эффекта в ультрафиолетовой области на газах, молекулы которых состоят не менее чем из двух атомов. Впрочем, удалось наблюдать оптико-акустический эффект также и на одноатомных парах ртути. Этот эффект оказался очень чувствительным к составу газовой среды, в которой находились пары ртути, что может быть объяснено также фотохимическим взаимодействием между парами ртути и компонентами газовой среды.

Практическое использование оптико-акустического эффекта в ультрафиолетовой области — дело будущего, однако, несомненно, что этот эффект может получить техническое и научное применение. По-видимому, он дает возможность анализировать оптико-акустическим методом ряд одноэлементных газов и паров, не поглощающих инфракрасную радиацию, и поможет в некоторых случаях повысить избирательность анализа газовых смесей по их спектрам поглощения в ультрафиолетовой области.

Новый метод может оказаться пригодным для определения некоторых молекулярных параметров паров и газов, аналогично подобному же применению оптико-акустического эффекта в инфракрасной области спектра [2, 3]. Кроме того, как было указано, оптико-акустический эффект в ультрафиолетовой области весьма чувствителен к фотохимическим процессам, происходящим в газовой смеси, заполняющей оптико-акустическую камеру. Поэтому не исключено, что в дальнейшем оптико-акустический метод окажется полезным средством для исследования фотохимических газовых реакций.

Одним из наиболее серьезных затруднений при техническом использовании этого метода является выбор источников радиации.

Прежде всего, поскольку многие газы имеют спектры поглощения в различных участках ультрафиолетовой области спектра, требуются и различные источники радиации. Далее, источники ультрафиолетовой радиации обычно имеют большие размеры, вследствие чего значительная часть излучаемого ими потока радиации не попадает на приемник, а потребляемая ими электрическая мощность заметно превышает мощность, потребляемую источниками инфракрасной радиации, применяемыми в оптико-акустических газоанализаторах.

Выбор источников радиации для ультрафиолетовой области спектра, одинаково существенный как для ультрафиолетовых абсорбционных газоанализаторов, так и для будущих ультрафиолетовых оптико-акустических газоанализаторов, в значительной мере определяет решение той или иной аналитической задачи и конструкции приборов. Поэтому проблема создания малогабаритных мощных источников ультрафиолетовой радиации весьма актуальна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Герловин. «Оптика и спектроскопия». 7 (1959) 4. С. 571
2. М. Л. Вейнгеров, П. В. Слободская. «Изв. АН СССР» Сер. физ. 11 (1947) 4. С. 420.
3. П. В. Слободская, Е. С. Гасилевич. «Оптика и спектроскопия». 7 (1959) 1. С. 97.

С. Э. ФРИШ, О. П. БОЧКОВА

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ И ГРАНИЦЫ ЕГО ПРИМЕНИМОСТИ

Несмотря на то, что в принципе эмиссионный анализ представляет весьма широкие возможности, практическое использование эмиссионного спектрального анализа газовых смесей до сих пор весьма незначительно. Это обусловлено отчасти теми трудностями, которые возникают при попытках связать количественный состав газовой смеси с интенсивностью спектральных линий отдельных ее компонентов, отчасти тем, что эмиссионному спектральному анализу газов уделялось до сих пор сравнительно мало внимания.

Относительная интенсивность спектральной линии I_{ik} определяется не только концентрацией светящихся атомов, но и рядом других факторов. В простейшем случае прямого возбуждения атомов, при отсутствии соударений, вызывающих затухание, имеет место следующее соотношение [1]

$$I_{ik} \approx N_0 N_e f(p, T_e), \qquad (1)$$

где N_0 — концентрация атомов рассматриваемого рода в нормальном состоянии;

N_e — концентрация свободных электронов, присутствующих в газоразрядной плазме;

$f(p, T_e)$ — некоторая функция от электроной температуры T_e и параметров p, определяющих свойства атомов (потенциал возбуждения, эффективное сечение в максимуме и т. д.).

В реальных источниках света, где существенную роль играют вторичные процессы (ступенчатое возбуждение, каскадные переходы и т. д.) это соотношение еще сложнее.

Электронная температура, влияющая по формуле (1) на интенсивность спектральной линии, весьма чувствительна к изменению условий разряда, в том числе и к изменению состава газовой смеси. Это ведет не только к отступлениям градуированных графиков от прямолинейных,

но и к сильной зависимости их вида от наличия «третьих компонент». В этом заключается первая и основная трудность количественного спектрального анализа газовых смесей.

Вторая причина затруднений лежит в изменениях, происходящих в анализируемой смеси во время свечения. Газы абсорбируются и выделяются электродами и стенками сосуда, и под влиянием электрического разряда в смеси происходят химические процессы, меняющие ее состав. Частично эти трудности отпадают, если исследуемая газовая смесь имеется в столь больших количествах, что ее можно непрерывно протягивать через разрядную трубку. Практически такие случаи встречаются далеко не всегда; кроме того, ряд трудностей не исключается и при условии, что анализ ведется в непрерывном потоке газа. Так, методы эмиссионного спектрального анализа не пригодны для определения молекулярного состава газа. Нельзя, например, раздельно провести анализ на CO_2 и CO, различить индивидуальные углеводороды и т. д.

Однако, если отказаться от попыток создать универсальную методику эмиссионного спектрального анализа газовых смесей, то в области частных методик можно добиться значительных успехов, имеющих практическое значение. При этом для каждой частной задачи приходится вырабатывать свои специфические приемы, обеспечивающие достаточную чувствительность и точность анализа.

В результате работ, проведенных в Физическом институте ЛГУ [2, 3, 4] было показано, что ряд важных задач количественного спектрального анализа газов может быть решен, если использовать в качестве источника света высокочастотный безэлектродный разряд в узких (ϕ 0,1—5 *мм*) трубках. Этот метод в первую очередь пригоден для анализа бинарных смесей. При анализе малых концентраций примесей в инертных газах метод успешно конкурирует с химическими и масс-спектроскопическими методами анализа. В табл. 1 в двух первых колонках приведено сравнение спектральных и масс-спектроскопических определений аргона в гелии, а в двух последних — спектральных и химических определений азота в аргоне.

Для анализа смеси инертных газов химический метод вообще не применим.

Таблица 1

Сравнение результатов спектрального, масс-спектроскопического и химического анализов

Концентрация, Ar в He, %		Концентрация N_2 в Ar, %	
Спектральный анализ	Масс-спектроскопический анализ	Спектральный анализ	Химический анализ
1,32	1,34	0,09	0,07
1,19	1,17	0,01	0,00
1,27	1,17	0,00	0,00
1,20	1,17	0,14	0,13–0,15
1,22	1,17	0,18	0,22
1,32	1,20	0,16	0.07
1,12	1,10	0,40	0,40
0,83	0,92	0,01	0,04
0,75	0,77	0,20	0,32

Спектральный анализ имеет существенное преимущество перед химическим и масс-спектроскопическим, так как он проводится значительно быстрее. Тем не менее при использовании обычной фотографической методики измерения интенсивности линий, время, потребное для проведения количественного анализа газовой смеси, составляет не менее 30 *мин.* Поэтому для многих практически важных задач необходимо отказаться от фоторгафического способа и создать фотоэлектрические методы анализа, позволяющие вести анализ быстро и по возможности автоматизированно. При этом мыслимо существенное упрощение аппаратуры, если для выделения участков спектра перейти от диспергирующих систем к светофильтрам.

Такой упрощенный фотоэлектрический газоанализатор со светофильтрами был разработан и его опытный образец построен в физическом институте ЛГУ [5, 6, 7]. Б более простом, макетном виде газоанализатор со светофильтрами используется для контроля аргона в потоке на чистоту на Балашихинском кислородном заводе, на автогенных заводах в Москве и Ленинграде и на Ново-Тульском металлургическом комбинате; для определения водорода и азота в гелии метод применяется на Московском заводе сжижения природного газа.

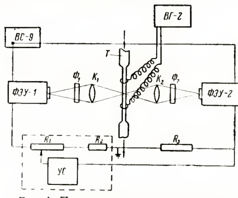


Рис. 1. Принципиальная схема газоанализатора для определения примесей в инертных газах

Принципиальная схема газоанализатора представлена на рис. 1. Анализируемый газ протекает через трубку *Т*, в которой возбуждается свечение от высокочастотного генератора ВГ-2 с помощью внешних кольцеобразных электродов. Свет от трубки проходит через линзы K_1 и K_2 и светофильтры Φ_1 и Φ_2 на два фотоумножителя ФЭУ-1 и ФЭУ-2. Фотоумножители питаются от высоковольтного стабилизированного выпрямителя ВС-9. Сигналы от фотоумножителей подаются на электронный компенсатор ЭПВ-01 или ЭПП-09, переделанные таким образом, что они измеряют отношение сигналов от обоих фотоумножителей [8]. На схеме изображены также реохорд компенсатора R_1, балластное сопротивление R_2, сопротивление $R_3=R_1+R_2$ и усилитель компенсатора *УС*.

Для поддержания неизменными условий разряда давление газа в трубке *Т* должно поддерживаться постоянным. Для этого к трубке присоединен U-образный ртутный манометр и имеются краны, позволяющие регулировать скорость протекания газа.

Газоанализатор в первую очередь пригоден для количественного определения малой примеси к основному газу. В этом случае фильтры Φ_1 и Φ_2 подбираются таким образом, чтобы один из них пропускал область спектра, где лежат линии, характерные для основного газа, а другой — область, где лежат линии, характерные для примеси.

В качестве примера можно указать на определение примесей азота в инертных газах. Это приемлемая задача для спектрального метода, так как речь идет об определении малой концентрации легковозбудимого компонента в трудновозбудимой основе. При использовании разрядной трубки диаметром 1 *мм* и относительно высоких давлений (50—100 *мм* рт. ст.) чувствительность определения азота может быть доведена до 10^{-4}%.

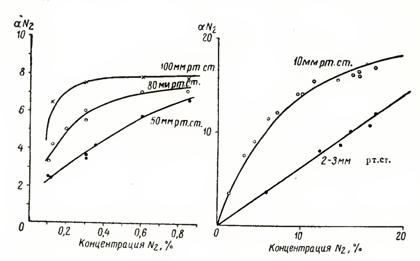


Рис. 2. Влияние давления в разрядной трубке $d=1$ *мм* на ход градуировочных графиков N_2 в Ar

На рис. 2 приведен ход градуировочных графиков для определения азота в аргоне при различных давлениях газа. С увеличением давления линейность градуировочного графика нарушается. Для каждого заданного интервала концентраций азота в аргоне следует выбирать оптимальные давления газа и диаметр разрядной трубки. Время анализа не превышает 5 *мин.*

На практике приходится иметь дело с аргоном, который, кроме азота, содержит O_2 и CO_2 в количествах, обычно не превышающих 0,01%, причем это количество меняется от пробы к пробе. Поэтому необходимо выяснить влияние этих компонентов на результаты определения азота. На рис. 3 и 4 приведены градуировочные графики определения азота в

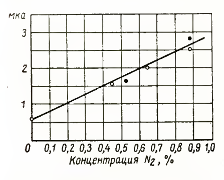


Рис. 3. Влияние добавки кислорода на определение азота в чистом аргоне

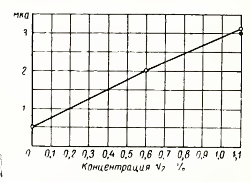


Рис. 4. Влияние добавки углекислоты на определение азота в чистом аргоне

аргоне при наличии изменяющихся концентраций O_2 и CO_2. Черные точки отражают результаты измерения при отсутствии второй примеси. Светлые кружки относятся, соответственно, к добавке 0,15% O_2 и 0,1% CO_2. Как видно, при концентрации этих примесей порядка 0,1%, они не влияют, в пределах точности измерения (10—15%), на результат определения азота в аргоне. Таким образом, в данном случае роль «третьих компонентов» незначительна.

При больших концентрациях роль «третьего компонента» становится заметной. На рис. 5 приводятся градуировочные графики для определения азота в техническом аргоне с кислородом и без кислорода. Присутствие примерно 5% кислорода приводит к значительному сдвигу градуировочного графика.

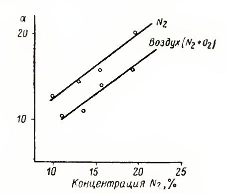


Рис. 5. Влияние добавки кислорода на определение азота в техническом аргоне. Концентрация кислорода меняется от 4 до 5%

В табл. 2 сведены результаты применения указанного фотоэлектрического метода анализа к различным смесям.

Несколько иной вариант газоанализатора с двумя светофильтрами разработан СКБ аналитического приборостроения АН СССР * при участии НИФИ ЛГУ [9]. В приборе предусмотрена полная автоматизация процесса анализа с непрерывной записью результатов анализа на ленте самопишущего компенсатора.

В зависимости от требований к точности и чувствительности могут быть осуществлены и другие варианты газоанализатора, действующего на указанном принципе. Например, для повышения точности измерения целесообразно применить схему с одним ФЭУ, на который посылаются оба световых потока, прошедшие через разные фильтры и модулированные на разных частотах [10].

Существенное значение для точности анализа имеет выбор фильтров. В тех случаях, когда анализ ведется по одной из молекулярных полос, допустимо применение стеклянного цветного фильтра с сравнительно широкой полосой пропускания. При анализе по спектральной линии следует пользоваться интерференционным фильтром с узкой полосой пропускания. При решении некоторых спектрально-аналитических задач, например, при определении малых количеств гелия в неоне, для выделения определенной спектральной линии приходится пользоваться монохроматором.

---

* См. статью М. Т. Борока и В. В. Александрова в настоящем сборнике.

Таблица 2

Смесь газов	Интервал определяемых коицеитраций, %	Условия возбуждеиия смеси	Фильтры	Приемиик излучения
Азот в аргоие (примеси O_2 и CO_2 не превышают 0,1%)	0,001— 0,01 0,01— 0,1 0,1— 1 1—20	Капилляр $d=1$ *мм*; поток газа при $p=50-100$ *мм* $d=1$ *мм*, $p=2$ *мм* без протока	УФС-3 УФС-4	ФЭУ-19 ФЭУ-17 ФЭУ-29
Азот в гелии	0,001—0,01 0,01—0,1	$d=1,5$ *мм* $p=20$ *мм*	УФС-3 УФС-4	ФЭУ-17
Водород в гелии	0,001—0,01	$d=1,5$ *мм* $p=5$ *мм*	Монохроматор H_β 4861- He 4921	ФЭУ-19
(Азот и водород в гелии определяются одиовремеиио при равиых по порядку величииах коицеитрации)	0,01—1	$d=1,5$ *мм* $p=5$ *мм* Проток газа	Интерференциоиный фильтр λ_m—588 *ммк* λ_m—486 *ммк*	
Неои в гелии	0,001—1 и выше	$d=0,5$—1 *мм* $p=100$ *мм*	$\lambda_m=630$ *ммк* красиое стекло	ФЭУ-19 ФЭУ-22 с усилителем
Неоио-гелиевая смесь в азоте	20—25% Ne 5—10% He	$d=0,5$ *мм* $p=2$ *мм*	$\lambda_m=630$ *ммк* $\lambda_m=588$ *ммк*	ФЭУ-19 ФЭУ-22 с усилителем

Большую роль играет выбор условий разряда. Как правило, для определения трудновозбудимой примеси следует пользоваться узкими трубками с низким давлением. Для определения легковозбудимой примеси следует пользоваться широкими разрядными трубками и большими давлениями. Однако при слишком больших увеличениях давления в широких трубках разряд начинает стягиваться к середине трубки и яркость свечения падает.

Анализ смесей, состоящих более чем из двух компонентов, как сказано, представляет существенные трудности. Но и здесь возможно решение ряда частных задач. Например, в случае тройной смеси, когда концентрация какого-либо одного из компонентов мало влияет на отношение интенсивностей линий двух других компонентов, возможно проводить анализ в два приема [11]. Этот способ также допускает автоматизацию путем постройки трехканального фотоэлектрического газоанализатора.

Другой прием анализа многокомпонентной смеси заключается в многократном (в десятки раз) разбавлении смеси трудновозбудимым газом, например, гелием. Тогда каждый из анализируемых компонентов является только примесью к трудновозбудимой основе.

Наконец, следует кратко остановиться на вопросе об образцовых смесях, необходимых для анализа. Образцовые смеси могут храниться в небольших баллонах, к которым должна быть припаяна капиллярная трубка для возбуждения разряда [12]. Существенная чистота исходных газов, с помощью которых составляется образцовая смесь. Важно отме-

тить, что здесь на помощь приходит сам спектральный анализ: по так называемому методу добавок можно оценить степень чистоты исходного газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Э. Фриш. «Успехи физических наук». 61 (1957) 4. С. 461.
2. С. Э. Фриш, Е. Я. Шрейдер. «Изв. АН СССР». Сер. физ. 13 (1949) 4. С. 465.
3. С. Э. Фриш. «Вестник ЛГУ». 1950. № 6. С. 26.
4. О. П. Бочкова, Е. Я. Шрейдер. Спектральный анализ газовых смесей.— Гостехиздат. М. 1955.
5. О. П. Бочкова, Л. П. Разумовская, В. Г. Сагайдак. «Кислород». 1957. № 4. С. 24.
6. О. П. Бочкова, Л. П. Разумовская, С. Э. Фриш. «Оптика и спектроскопия». 5 (1958) 1. С. 93.
7. О. П. Бочкова. «Вестник ЛГУ». 1959. № 16. С. 19.
8. Г. М. Малышев. «Приборы и техника эксперимента». 1957. № 6. С. 98.
9. В. В. Александров, М. Т. Борок. «Заводская лаборатория». 26 (1960) 2. С. 214.
10. И. Г. Гольдреер, М. Л. Петрова. Информационный бюллетень СКБ Министерства геологии. № 3.— «Измерительная техника», 1960. № 5. С. 57.
11. О. П. Бочкова, Е. Я. Шрейдер. «Заводская лаборатория». 21 (1955) 3. С. 311.
12. О. П. Бочкова, Л. П. Разумовская, С. Э. Фриш, Н. В. Чернышева. «Оптика и спектроскопия». 6 (1959) 6. С. 818.

М. Т. БОРОК, В. В. АЛЕКСАНДРОВ

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР

В связи с значительным увеличением производства и потребления различных инертных газов и газовых смесей в последние годы возросла необходимость разработки методов и аппаратуры, обеспечивающих непрерывный анализ этих газов на содержание примесей. В частности, к числу наиболее важных контрольных анализов относится определение в аргоне химически малоактивного азота.

Работы [1—4], выполненные в Научно-исследовательском физическом институте Ленинградского государственного университета под руководством члена-корреспондента Академии Наук СССР С. Э. Фриша, показали, что наиболее эффективно инертные газы могут быть проанализированы методами спектрального анализа, причем в ряде важных для практики случаев эти методы и соответствующая аппаратура могут быть настолько упрощены, что оказывается возможным рекомендовать их для использования непосредственно в производственных условиях.

В фотоэлектрическом анализаторе Дианова-Клокова [5, 6] использован высоковольтный газовый разряд в трубке с внутренними электродами при давлении просасываемого через трубку газа порядка десятков миллиметров ртутного столба. Давление газа в трубке контролируется по ртутному манометру и устанавливается вручную.

Излучение, характерное для азота, и излучение аргона выделяются спектрографами и попадают, соответственно, на два фотоумножителя, подключенных к различным парам отклоняющих пластин электронно-лучевой трубки. В результате луч на экране осциллографа изображает прямую линию, угол поворота которой зависит от отношения фототоков, пропорциональных интенсивностям выделенных линий азота и аргона. Последнее обстоятельство следует считать несомненным преимуществом прибора, так как метод, сводящийся к измерению отношения двух однородных величин, как известно, обеспечивает достаточную стабильность и точность работы анализатора при всякого рода изменениях внешних условий.

Однако, газоанализатор Дианова-Клокова сложен и громоздок. К его недостаткам прежде всего следует отнести применение разрядной трубки с внутренними электродами. Наличие внутренних электродов неизбежно приводит к постепенному снижению прозрачности стенок трубки вследствие распыления материала электродов и к химическому взаимодействию с электродами некоторых компонентов анализируемого газа, например, кислорода. Все это должно приводить к изменению чувствительности прибора и в конце-концов к необходимости замены его разрядной трубки.

Газоаналитическая установка Бочковой и др. [3] более проста. Основным достоинством установки, определяющим практически неограниченный срок службы анализатора, следует считать возбуждение газового разряда высокочастотным напряжением, которое подводится к внешним электродам разрядной трубки. Недостатком установки является применение метода прямого измерения. Другим недостатком установки является еще меньшая, чем в анализаторе Дианова—Клокова, степень автоматичности: помимо ручного регулирования давления газа в разрядной трубке (которое к тому же предлагается поддерживать различным в зависимости от концентрации определяемого компонента), необходимы ручные операции и при фотоэлектрических измерениях.

Упомянутые выше анализаторы, несмотря на ряд достоинств, не могут обеспечить непрерывный и малоинерционный контроль состава производственного продукта в сочетании с возможностью автоматической записи, регулирования или сигнализации.

В СКБ аналитического приборостроения АН СССР разработан автоматический спектрофотометрический газоанализатор типа СФ-4101, свободный от отмеченных недостатков.

Газоанализатор типа СФ-4101 предназначен для непрерывного измерения содержания азота (0—1%) в аргоне. Основным элементом газоанализатора следует считать стеклянную трубку, в которой возбуждается высокочастотный безэлектродный разряд.

Известно [1, 3], что азот является легковозбудимым компонентом по сравнению с аргоном, вследствие чего для обеспечения достаточных изменений интенсивности свечения разряда, вызываемых присутствием малых концентраций азота, необходимо поддерживать разряд в условиях относительно низкой электронной температуры. Последнее достигается увеличением давления газа в разрядной трубке и увеличением диаметра трубки. Однако эти условия практически несовместимы, так как с увеличением давления газа в широкой трубке газоразрядный столб стягивается в шнур и становится неустойчивым, интенсивность свечения разряда уменьшается. Поэтому при увеличении давления газа применяют разрядную трубку в виде относительно узкого капилляра, в котором разряд устойчив.

При анализе малых концентраций азота в аргоне изменение интенсивности высокочастотного разряда в узком капилляре, вызываемое присутствием азота, невелико. Вследствие этого в схеме, регистрирующей излучение разряда, как уже отмечено, приходится использовать фотоумножитель, что, естественно, влечет за собой значительное усложнение схемы и конструкции аналитической аппаратуры.

Интенсивность излучения той же газовой смеси в относительно широкой трубке при низком давлении заметно выше и, при известных условиях, оказывается достаточной для возможности использования обычных фотоэлементов. Поэтому применение широкой разрядной трубки в сочетании с пониженным давлением позволяет существенно упростить фотоэлектрическую систему газоанализатора.

Выбор рабочего интервала давлений газа (0,2—0,4 *мм* рт. ст.) и диаметра трубки (3—7 *мм*) обусловливается следующими обстоятельствами. При давлениях ниже 0,2 *мм* рт. ст. сопротивление системы потоку газа становится слишком большим, вследствие чего запаздывание показаний прибора увеличивается выше допустимых значений. При давлениях выше 0,4 *мм* рт. ст. наблюдается ослабление линий аргона, что затрудняет осуществление измерений фототоков компенсационным методом. Этот вопрос подробно рассматривается ниже.

Наиболее пригодной следует считать разрядную трубку с внутренним диаметром около 5 *мм*, так как при диаметрах трубки менее 3 *мм* интенсивность излучения разряда не обеспечивает достаточную чувствительность анализатора. При диаметрах трубки более 8 *мм* показания прибора становятся существенно нелинейными (см. рис. 1), что объясняется, по-видимому, явлением реабсорбции. На рис. 1 (так же, как и на рис. 2 и 5) интенсивность свечения прямой разрядной трубки выражена в пропорциональных освещенности катода токах фотоэлемента СЦВ-6, напряжение питания которого равно 25 *в*. Во всех случаях трубки устанавливались перед фотоэлементом на одном и том же расстоянии.

Непрерывные измерения азота в аргоне компенсационным методом возможно осуществить, автоматически сравнивая интенсивность двух световых потоков, выделенных из общего излучения разрядной трубки.

Один из этих потоков должен характеризоваться преимущественно линиями азота, а другой — линиями аргона, концентрация которого в газовой смеси практически постоянна. При этом, как показывает опыт, нет необходимости применять сложные диспергирующие системы: достаточно хорошие результаты получаются и с обычными широкополосными светофильтрами.

На рис. 2 видно, что изменения интенсивности полного излучения трубки, а также излучения трубки, выделенного светофильтрами ПС-11 и УФС (в зависимости от концентрации азота), практически не отличаются (наклоны кривых *1, 2, 4* и *5* приблизительно равны). Интенсивность излучения трубки, выделенная светофильтром СЗС-11 (кривая *3*), мало

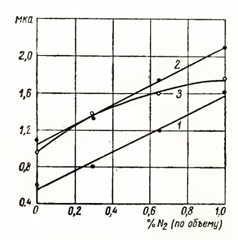


Рис. 1. Зависимость интенсивности излучения разрядных трубок различных диаметров от концентрации N_2 в Ar; фильтр ПС-11, давление 0,2 *мм* рт. ст.

1 — ∅ 3,5 *мм*; *2* — ∅ 5,0 *мм*; *3* — ∅ 10 *мм*

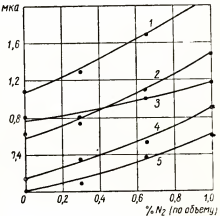


Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения разрядной трубки ∅ 5 *мм*, прошедшего через различные светофильтры; давление 0,3 *мм* рт. ст.

1 — без фильтра; *2* — ПС-11, толщина 5 *мм*; *3* — СЗС-11; *4* — УФС-1, толщина 3 *мм*; *5* — УФС-3, толщина 3 *мм*

изменяется при тех же условиях, т. е. это излучение определяется, в основном, линиями аргона.

Казалось бы, что для осуществления измерений можно ограничиться сравнением потока, прошедшего через светофильтр СЗС-11, с неизменным потоком. Однако следует учесть, что анализируемый газ обычно содержит примеси кислорода, углекислоты и влаги, достаточно интенсивные линии которых могут заметно искажать результаты измерений. Поэтому целесообразно ограничить оба потока, выбрав спектральные характеристики светофильтров таким образом, чтобы наиболее интенсивные линии неизмеряемых примесей имели в обоих потоках приблизительно равное значение. Этим требованиям удовлетворяют светофильтры ПС-11 и СЗС-11 (см. рис. 3). Наиболее интенсивные спектральные линии O_2 и CO_2 находятся в области одинакового пропускания обоих светофильтров. Исключение составляет линия H_2 с $\lambda = 486$ *ммк*, в связи с чем показания газоанализатора зависят от влажности анализируемого газа. Последнее обстоятельство заставляет производить осушку анализируемого газа.

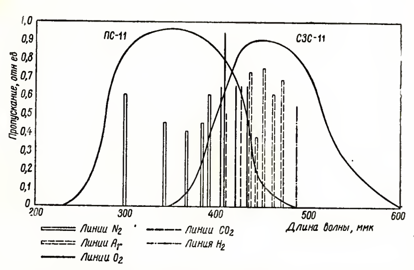


Рис. 3. Сравнительная характеристика пропускания светофильтров; интенсивности пропускаемых, наиболее существенных для анализа спектральных линий N_2, Ar и примесей.

Компенсационные измерения фототоков в газоанализаторе СФ-4101 осуществляются с применением электронного прибора типа МСР в качестве компенсатора и катодного повторителя в качестве согласующего элемента схемы (см. рис. 4).

Напряжения U_1 и U_2 на сопротивлениях R_1 и $R_2 + R$ (где R — сопротивление реохорда компенсатора) пропорциональны, очевидно, зависящим от фототоков напряжениям, соответственно, U_3 и U_4 — на сопротивлениях R_3 и R_4.

При равенстве напряжений U_1 и U_2 состоянию электрического равновесия (нуль напряжения на входе усилителя компенсатора) соответствует положение движка в начале реохорда.

При изменении напряжения U_2 до $U'_2 = U_2 + \Delta U$, вызванном появлением спектральных линий азота и, следовательно, дополнительной освещенностью фотоэлемента, новому состоянию электрического равновесия

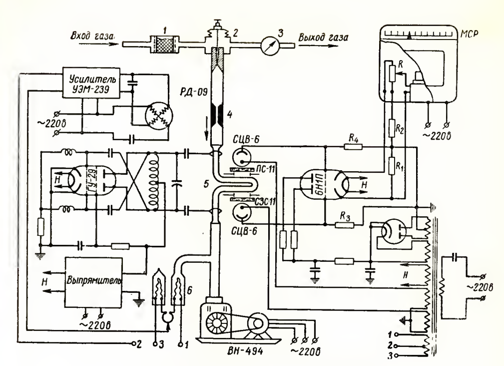


Рис. 4. Принципиальная схема газоанализатора

схемы соответствует положение движка реохорда на расстоянии l от его начала. При этом компенсируемое изменение напряжения равно

$$\Delta U = U_2' \frac{R}{R_2 + R} \cdot \frac{l}{h},$$

где h — общая длина реохорда.

Таким образом, показания n прибора, пропорциональные l, равны

$$n = al = ah \frac{R_2 + R}{R} \cdot \frac{U_2' - U_1}{U_2'} = A\left(1 - \frac{U_1}{U_2'}\right),$$

где $A = h \cdot \dfrac{R_2 + R}{R}$ — величина, постоянная для данной схемы.

С учетом пропорциональности U_1 и U_2, соответственно U_3 и U_4, которые однозначно определяются освещенностями фотоэлементов, окончательно имеем

$$n = A\left(1 - \frac{U_3}{U_4}\right).$$

Учитывая равенство освещенности обоих фотоэлементов при отсутствии азота в газовой смеси и предполагая чувствительности этих двух фотоэлементов практически одинаковыми, получаем

$$n = A\left(1 - \frac{\Phi_{Ar}}{\Phi_{Ar} + \Phi_{N_2}}\right) = A\frac{\Phi_{N_2}}{\Phi_{Ar} + \Phi_{N_2}},$$

где Φ_{Ar} и Φ_{N_2} — падающие на фотоэлементы световые потоки, излучаемые аргоном и азотом.

Если в анализируемом газе присутствуют кислород и углекислота, то световые потоки Φ_{O_2} и Φ_{CO_2}, излучаемые этими компонентами, будут складываться с общими световыми потоками, т. е.

$$n = A\left(1 - \frac{\Phi_{Ar} + \Phi_{O_2} + \Phi_{CO_2}}{\Phi_{Ar} + \Phi_{N_2} + \Phi_{O_2} + \Phi_{CO_2}}\right) = A\frac{\Phi_{N_2}}{\Phi_{Ar} + \Phi_{N_2} + \Phi_{O_2} + \Phi_{CO_2}}.$$

Таким образом, присутствие в газовой смеси неизмеряемых примесей O_2 и CO_2 вызывает уменьшение электрической чувствительности измерения концентрации N_2. Следовательно, отмеченный выше выбор светофильтров не обеспечивает постоянства чувствительности.

С другой стороны, присутствие этих примесей приводит к уменьшению электронной температуры разряда и, следовательно, к относительному увеличению интенсивности линий азота, что эквивалентно увеличению оптической чувствительности измерения концентрации N_2.

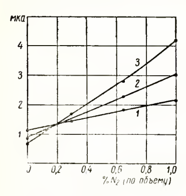


Рис. 5. Зависимость интенсивности излучения разрядной трубки от концентрации N_2 в Ar при различных давлениях газа; трубка ∅ 5 *мм*, фильтр ПС-11, толщина 3 *мм*

1 — 0,2 *мм* рт. ст.; *2* — 0,3 *мм* рт. ст.; *3* — 0,4 *мм* рт. ст.

Эти две противоположности явились причиной того, что влияния на показания прибора кислорода до 0,3% и углекислоты до 1% не было обнаружено.

Наиболее важным фактором, существенно влияющим на чувствительность измерений, является давление газа в разрядной трубке. При изменении давления (см. рис. 5) на ±0,1 *мм* рт. ст. от рабочего давления 0,3 *мм* рт. ст. интенсивность линии азота меняется приблизительно на 50%. Помимо этого, изменяется, причем в противоположную сторону интенсивность линий аргона. Это вызывает необходимость в специальных мерах по стабилизации давления газа в трубке анализатора.

Столь резкое влияние изменений давления газа на результаты анализов говорит, казалось бы, не в пользу метода спектрофотометрических измерений при низком давлении. Однако при непрерывной автоматической работе газоанализатора автоматическая стабилизация давления необходима независимо от значения последнего. Поскольку сложность устройств, стабилизирующих низкие и относительно высокие давления, приблизительно одинакова, отмеченное обстоятельство не следует считать препятствием к использованию метода.

Общая принципиальная схема спектрофотометрического газоанализатора типа СФ-4101 представлена на рис. 4.

Анализируемый газ непрерывным потоком проходит через фильтр-осушитель *1*, заполненный силикагелем, корпус регулирующего вентиля *2* и стрелочный индикатор расхода *3*. Форвакуумный насос просасывает анализируемый газ через канал регулирующего вентиля, дроссель *4* и разрядную трубку *5*. Последняя имеет U-образную форму и по сравнению с прямой трубкой обеспечивает приблизительно вдвое более высокую освещенность фотоэлементов. Действительное положение разрядной трубки таково, что оба ее колена находятся на равном расстоянии от обоих фотоэлементов.

Давление газа в разрядной трубке, равное 0,3 *мм* рт. ст., автоматически поддерживается регулирующим вентилем, движение иглы которого производится реверсивным двигателем, включенным на выходе типового усилителя УЭМ-239. Приемником изменения давления является миниатюрное платиновое термосопротивление *6*, которое вместе с аналогичным запаянным в стеклянный баллон сравнительным термосопротивлением соединено в мостовую схему, включенную на вход усилителя. Температура нитей термосопротивлений поддерживается около 500° С, что необходимо для обеспечения достаточной чувствительности регулятора давления (около 10 *мв*/0,1 *мм* рт. ст.) в области абсолютных давлений 0,2—0,4 *мм* рт. ст. [7].

Рис. 6. Внешний вид газоанализатора типа СФ4101

Высокочастотное напряжение (около 20 *Мгц*) подается на электроды разрядной трубки от 30-ваттного генератора, собранного по двухтактной схеме на лампе ГУ-29. Питание генератора осуществляется отдельным выпрямителем.

Световые потоки от разрядной трубки ограничиваются диафрагмами и через светофильтры ПС-11 и СЗС-11 попадают на фотоэлементы СЦВ-6, питаемые переменным током. В качестве катодного повторителя использована лампа 6Н1П. Фотоэлектрическая схема газоанализатора работает устойчиво вне зависимости от колебаний напряжения питающей сети.

Шкала газоанализатора (0—1% N_2) имеет незначительную нелинейность. Запаздывание показаний прибора не превышает 15—30 *сек*. Воспроизводимость показаний характеризуется максимальным отклонением, не превышающим 5%.

Внешний вид газоанализатора типа СФ4101 показан на рис. 6.

Газоанализатор имеет блочную конструкцию. Внешний вид основного блока — измерительного — показан на рис. 7. Блок состоит из

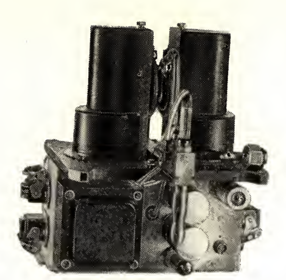


Рис. 7. Внешний вид измерительного блока газоанализатора СФ4101

платы, на которой расположены съемный держатель разрядной трубки и фотоэлементы в экранах, несущих диафрагмы и светофильтры. Под платой расположена электронная часть измерительного блока.

Разработанный газоанализатор, при соответствующих изменениях отдельных параметров схемы, может обеспечить измерение концентрации азота в аргоне в интервале от 0 до 0,1%. Очевидно, что при соответствующем подборе светофильтров газоанализатор может быть применен для решения ряда других аналитических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Бочкова, Е. Я. Шрейдер. Спектральный анализ газовых смесей.— Гостехиздат. М. . 1955.
2. О. П. Бочкова, Л. П. Разумовская, С. Э. Фриш. «Оптика и спектроскопия». 5 (1958) 1. С. 93.
3. О. П. Бочкова, Л. П. Разумовская, В. Г. Сагайдак. «Кислород». 1957. № 4. С. 24.
4. О. П. Бочкова, Л. П. Разумовская, С. Э. Фриш, Н. В. Чернышева. «Оптика и спектроскопия». 6 (1959) 6. С. 818.
5. В. И. Дианов-Клоков. «Заводская лаборатория». 22 (1956) 4. С. 444.
6. В. И. Дианов-Клоков и др. «Кислород». 1958. № 2. С. 49.
7. А. М. Григорьева, Л. И. Хавкина, Н. В. Цибина. «Приборы и техника эксперимента». 1958. № 3. С. 97; И. Т. Дмитриева. «Приборы и техника эксперимента». 1959. № 3. С. 148. H. Ubisch.— «Vak.-Technik». 1957. № 8. С. 175

М. Т. БОРОК

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Фотоколориметрический метод газового анализа, сущность которого заключается в измерении содержания в растворе окрашенного вещества, образующегося при избирательном поглощении этим раствором одного из компонентов газовой смеси, относится к наиболее распространенным физико-химическим методам анализа, используемым, как правило, для измерения микроконцентрации различных газов.

К преимуществам фотоколориметрического метода анализа следует отнести высокую чувствительность, обусловленную возможностью аккумулировать окрашенный продукт химического взаимодействия газа и раствора, а также высокую избирательность. Последнее определяется тем, что в большинстве случаев удается подобрать раствор, реагирующий только с определяемым компонентом газовой смеси. Следовательно, универсальность фотоколориметрического газоанализатора определяется числом специфичных реакций, которые могут быть использованы в приборе данной конструкции.

Непрерывные фотоколориметрические измерения сводятся, в основном, к осуществлению непрерывного взаимодействия потоков газа и раствора и к измерению оптической плотности последнего. На рис. 1 показана обычная схема фотоколориметрического газоанализатора, в котором взаимодействие непрерывных потоков газа и раствора производится в проточном абсорбере, а измерение разности оптических плотностей раствора в рабочей и сравнительной кюветах производится нулевым методом с оптической компенсацией. Абсорбер и рабочая кювета составляют в сущности основу любого фотоколориметрического газоанализатора и во многом предопределяют его важнейшие характеристики: чувствительность измерений, запаздывание показаний и погрешность.

Оптическая часть фотоколориметрического газоанализатора содержит светофильтры, выделяющие из общего излучения источника света спектральную область, соответствующую максимуму полосы поглощения окрашенного раствора. Этим путем достигается, как известно, мак-

симальная чувствительность собственно фотоэлектрических измерений, а фотоколориметр превращается, по сути дела, в более или менее упрощенный спектрофотометр.

Оптические схемы фотоколориметрических анализаторов достигли известного совершенства. Можно сказать, что оптические части любых современных фотоколориметрических анализаторов соответствуют одной из нескольких хорошо освоенных типовых оптических схем. Поэтому в настоящей статье рассматриваются некоторые менее изученные вопросы методологического характера, относящиеся к процессу непрерывных фотоколориметрических измерений, а также особенности фотоэлектрических измерительных схем соответствующих газоанализаторов.

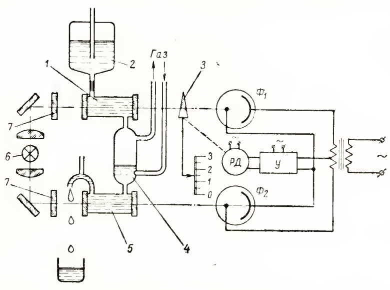


Рис. 1. Схема фотоколориметрического газоанализатора с непрерывной подачей раствора и газа

1 — кювета сравнительная; *2* — бак с раствором; *3* — оптический компенсатор; *4* — абсорбер; *5* — кювета рабочая; *6* — источник света; *7* — светофильтр

Чувствительность фотоколориметрических измерений $\varphi_и$ *, т. е. отношение изменения оптической плотности ΔD раствора к изменению концентрации Δc определяемого компонента в газовой смеси, может быть выражена уравнением

$$\varphi_и = \frac{\Delta D}{\Delta c} = A \frac{v_г}{v_р} \alpha, \qquad (1)$$

где A — постоянный коэффициент, зависящий от физико-химических свойств раствора и длины оптической кюветы;

$v_р$ — объемная скорость раствора в абсорбере;

$v_г$ — объемная скорость газа в абсорбере;

α — степень абсорбции.

Увеличение скорости газа в абсорбере газоанализатора является, при прочих равных условиях, одним из основных средств увеличения чувствительности измерений. Однако с увеличением только $v_г$ одновре-

* Индекс «и» означает, что данная величина относится к условиям непрерывной подачи в абсорбер газа и раствора.

менно изменяется и степень абсорбции α, зависящая, вообще говоря, от многих трудно учитываемых физико-химических факторов [1, 2, 3].

Зависимость степени абсорбции только от скорости газа в общем виде может быть представлена уравнением [2]

$$\alpha = a - bv_{г}^{n}, \tag{2}$$

где a, b и n постоянные, определяемые физико-химическими свойствами газа и раствора.

Подставляя (2) в (1), получим функцию, которая путем несложных преобразований приводится к виду [5]

$$\varphi_{н} = \frac{\varphi_0}{n}\left[(1+n)\frac{v_{г}}{v_{0г}} - \left(\frac{v_{г}}{v_{0г}}\right)^{n+1}\right], \tag{3}$$

где φ_0 и $v_{0г}$ — являются функциями A, a, b и α.

Из уравнения (3) видно, что при определенной скорости газа, равной $v_{г}=v_{0г}$, имеет место теоретический максимум чувствительности. В этом случае, очевидно, при изменении скорости газа изменения чувствительности будут минимальными.

Таким образом, при фотоколориметрическом анализе возможен выбор оптимальной рабочей скорости газа $v_{г}=v_{0г}$, которой соответствует максимальная чувствительность измерений в сочетании с минимальным влиянием на чувствительность измерений скорости газа. Использование указанной оптимальной скорости газа облегчает осуществление фотоколориметрических измерений, поскольку достаточно, чтобы производительность газового насоса во времени не изменялась более чем на 5—10%, что легко обеспечивается обычными типовыми устройствами.

В некоторых случаях зависимость $\varphi = f(v_{г})$ оказывается более сложной, так как помимо гидродинамических факторов на степень абсорбции может влиять изменение концентрации раствора (например, вследствие испарения растворителя при барботаже), концентрация определяемого компонента и пр. Однако использование интенсифицированного режима абсорбции практически всегда приводит к нелинейной зависимости чувствительности от скорости газа, которая позволяет выбрать условия фотоколориметрических измерений, обеспечивающие достаточно высокую чувствительность и относительно малое влияние изменений скорости газового потока.

Рассмотрим теперь влияние изменения скорости раствора, предполагая скорость газа постоянной ($v_{г} = \text{const}$).

Из формулы (1) видно, что при уменьшении скорости раствора чувствительность измерения увеличивается. Вместе с тем уменьшение $v_{р}$ неизбежно приводит к замедлению обмена раствора в абсорбере и кювете, т. е. в конечном счете — к увеличению запаздывания показаний газоанализатора. Без учета запаздывания показаний данные чувствительности фотоколориметрического газоанализатора становятся неопределенными, так как изменением скорости раствора чувствительность может быть значительно увеличена. Поэтому для объективной оценки метрологических качеств приборов рассматриваемого типа следует ввести характеристику, одновременно учитывающую и чувствительность, и запаздывание.

Запаздывание показаний $\tau_{н}$ фотоколориметрического газоанализатора, зависящее в основном от суммарной инерционности абсорбера и

кюветы, можно выразить формулой

$$\tau_н = m \frac{V_а + V_к}{v_р}, \qquad (4)$$

где $V_а$ и $V_к$—объемы раствора соответственно в абсорбере и кювете; m — приблизительно постоянный коэффициент.

Чувствительность измерений максимальна при некоторых оптимальных значениях объема $V_а$ раствора в абсорбере и скорости газа $v_г = v_{0г}$, которые в процессе работы газоанализатора поддерживаются постоянными. Поэтому, рассматривая отношение чувствительности измерений к запаздыванию показаний, которое на основании (1) и (4) равно

$$S_н = \frac{\varphi_н}{\tau_н} = B \frac{v_г \alpha}{m (V_а + V_к)}, \qquad (5)$$

найдем, что все члены правой части (5), относящиеся к данному газоанализатору, имеют определенные постоянные значения. Следовательно

$$S_н \approx \text{const}. \qquad (6)$$

Таким образом, повышение чувствительности фотоколориметрических измерений при помощи одной и той же аппаратуры неизбежно повлечет за собой практически пропорциональное увеличение запаздывания показаний прибора.

В общем случае значение $S_н$ может служить одной из основных характеристик фотоколориметрического газоанализатора. В пределах группы фотоколориметрических газоанализаторов, предназначенных для определения одного и того же компонента, по значениям $S_н$ можно сравнительно оценивать метрологические качества отдельных приборов и определять возможность их применения для непрерывного анализа микроконцентраций данного газа с иным пределом измерения и с иным запаздыванием.

В СКБ аналитического приборостроения АН СССР было разработано несколько автоматических фотоколориметрических газоанализаторов с непрерывной подачей раствора и газа в абсорбер по схеме рис. 1, предназначенных для измерения микроконцентраций окислов азота (ФК-4401, ФК-4502) в пределах от нуля до сотых долей *мг/л* и сероводорода (ФК-5601) в пределах от нуля до 0,02 *мг/л*. Запаздывание показаний этих приборов находится в пределах 3—7 *мин*. Эти газоанализаторы характеризуются значениями соотношения $S_н$ в интервале 1,3—3,3 единиц оптической плотности раствора на 1 *мг/л* в минуту.

Однако попытки создания аналогичных газоанализаторов с более высоким значением $S_н$, т. е. газоанализаторов, обеспечивающих более высокую чувствительность при том же запаздывании показаний, не увенчались успехом. Эта задача была решена путем использования фотоколориметрических измерений по способу периодической подачи раствора и газа в абсорбер анализатора [4, 5].

Одна из возможных схем фотоколориметрического газоанализатора, основанного на способе периодической подачи раствора, показана на рис. 2. Такой газоанализатор работает циклически, причем каждый цикл включает в себя дозировку раствора в абсорбер, продувку абсорбера анализируемым газом, занимающую основное время цикла, измерение оптической плотности раствора и слив обработанного раствора в бак. В баке установлены насос, непрерывно нагнетающий раствор через сравнительную кювету в дозатор, из которого излишки раствора сливаются

обратно в бак, и фильтр, который регенерирует раствор или очищает его от окрашенных соединений, возникающих при анализе. Последнее дает возможность значительно увеличить продолжительность непрерывной работы прибора без перезарядки реактива. Абсорбер и рабочая кювета конструктивно объединены, что заметно улучшает измерительные характеристики газоанализатора, способствуя уменьшению времени запаздывания. В остальном схема газоанализатора в сущности не отличается от схемы газоанализатора с непрерывной подачей раствора, рассмотренной выше.

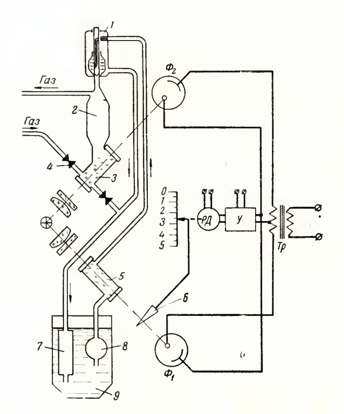


Рис. 2. Схема фотоколориметрического газоанализатора с периодической подачей раствора и газа

1 — дозатор раствора; *2* — абсорбер; *3* — кювета рабочая; *4* — клапан электромагнитный; *5* — кювета сравнительная; *6* — оптический компенсатор; *7* — фильтр; *8* — насос; *9* — бак

Цикличность работы газоанализатора, очевидно, не нарушает условия непрерывности анализа газовой смеси, если продолжительность одного цикла во много раз меньше общей продолжительности анализа и не превышает допустимого времени запаздывания показаний.

Нетрудно видеть, что чувствительность фотоколориметрических измерений $\varphi_п$ способом периодической подачи раствора равна *

$$\varphi_п = A \frac{V_г}{V_р} \alpha, \tag{7}$$

* Индекс «п» означает, что данная величина относится к условиям периодической подачи в абсорбер газа и раствора.

где A — коэффициент из формулы (1);

$V_г$ — количество газа, прошедшее через абсорбер, содержащий количество V_0 раствора;

α — степень абсорбции определяемого компонента.

Если объемы $V_г$ и $V_р$ заменить произведением средних скоростей $v_г$ газа и $v_р$ раствора на продолжительность цикла τ_0, то легко убедиться, что при равных скоростях газа и раствора чувствительности измерений способами непрерывной и периодической подачи раствора в абсорбере также равны, т. е.

$$\varphi_н = \varphi_п. \tag{8}$$

Однако, если

$$V_р \geqslant V_а > V_к, \tag{9}$$

то полная смена раствора в системе абсорбер — кювета будет происходить в каждом цикле, т. е. инерционность системы становится равной

$$\tau_п \approx \tau_0. \tag{10}$$

Сравнивая при этом (7) и (10), найдем аналогично (6), что при $v_р = \mathrm{const}$.

$$S_п = \frac{\varphi_п}{\tau_п} \approx \mathrm{const}. \tag{11}$$

Наименьшее значение дозы $V_р$, которое еще не нарушает условие (9) минимума запаздывания, равно $V_а$. Если $v_р$ — средняя скорость раствора за период τ_0, т. е.

$$\tau_0 = \frac{V_а}{V_р},$$

то учитывая (4), имеем

$$\frac{\tau_н}{\tau_п} = m\left(1 + \frac{V_к}{V_а}\right) > 1, \tag{12}$$

следовательно, при отмеченных условиях $\tau_п < \tau_н$, откуда с учетом (8) вытекает, что

$$S_п \geqslant S_н. \tag{13}$$

Основой этого вывода является то, что при известных условиях полная смена раствора в абсорбере и равновесная концентрация окрашенного вещества в растворе достигаются при периодической подаче раствора в абсорбер в несколько раз быстрее, чем при непрерывной подаче раствора.

Таким образом, фотоколориметрические измерения способом периодической подачи раствора в абсорбер при известных условиях более эффективны, так как они характеризуются лучшим по сравнению с измерениями способом непрерывной подачи раствора соотношением чувствительности и запаздывания. Другими словами, по сравнению с непрерывной подачей способ периодической подачи раствора может дать более высокую чувствительность измерений при том же запаздывании или, наоборот, меньшее запаздывание при той же чувствительности.

В СКБ аналитического приборостроения разработан фотоколориметрический газоанализатор типа ФК-4501, основанный на способе пе-

риодической подачи раствора и газа по схеме рис. 2. Газоанализатор предназначен для измерения микроконцентраций окислов азота в пределах от нуля до 0,005 *мг/л* при запаздывании, не превышающем 5 *мин.* Этот газоанализатор характеризуется значением $S_п \approx 9$ единиц оптической плотности раствора на 1 *мг/л*, в минуту, которое, следовательно, в 4—5 раз превышает аналогичное соотношение у газоанализаторов с непрерывной подачей раствора.

Помимо фотоколориметрических газоанализаторов, в которых концентрация компонента газовой смеси определяется по изменению оптической плотности окрашенного раствора, в СКБ аналитического приборостроения разработаны газоанализаторы, в которых концентрация компонента определяется по изменению интегрального коэффициента отражения твердого носителя. В качестве такого носителя обычно используется пропитанная соответствующим раствором бумажная или текстильная лента, через которую в процессе анализа просасывается газовая смесь, реагирующая с раствором и изменяющая его окраску. Ввиду того, что зависимость падающего на фотоэлемент отраженного светового потока от концентрации определяемого компонента в газовой смеси существенно отличается от зависимости, имеющей место при обычном фотоколориметрировании растворов, газоанализаторы этой группы принято называть ленточными фотометрическими газоанализаторами.

Для ленточных фотометрических газоанализаторов характерен весьма малый расход рабочего раствора и связанная с этим легкость достижения высокой чувствительности, так как отношение реагирующих количеств газа и раствора может быть выбрано очень большим. Однако, вследствие неоднородности поверхности ленты и некоторых других факторов, погрешность ленточных фотометрических газоанализаторов выше погрешности фотоколориметрических газоанализаторов. Поэтому ленточные газоанализаторы предназначаются, главным образом, для индикации и сигнализации предельно допустимых концентраций компонента газовой смеси, а не для точного измерения концентрации этого компонента.

СКБ аналитического приборостроения проводит исследования, направленные на доведение точности измерений ленточных фотометрических газоанализаторов до точности измерений фотоколориметрических газоанализаторов.

На рис. 3 показан один из вариантов схемы ленточного фотометрического газоанализатора, в котором измерение разности двух световых потоков (один из них отражен от «образцовой» поверхности, а другой — от окрашенной поверхности ленты) производится нулевым методом с оптической компенсацией. Анализируемый газ просасывается в данном случае через участок ленты, являющийся отражательной поверхностью при освещении рабочего фотоэлемента Φ_2. Предварительно лента смачивается индикаторным раствором, подаваемым из дозатора.

Индикаторная лента может перемещаться через систему газоанализатора непрерывно или периодически. Способ перемещения ленты влияет на характеристики фотометрического газоанализатора в сущности так же, как способ подачи раствора в абсорбер влияет на характеристики фотоколориметрического газоанализатора. Ввиду того, что способ периодической подачи, как отмечено выше, более эффективен, а основное назначение ленточных фотометрических газоанализаторов — высокая чувствительность индикации при возможно меньшем времени запаздывания, в СКБ аналитического приборостроения разработаны и разрабатываются фотометрические газоанализаторы с периодической подачей

ленты. Примером подобного газоанализатора является выполненный в виде переносного газоанализатора прибор типа ФК-0001.

Следует отметить, что конструкция фотоколориметрических и фотометрических газоанализаторов по сравнению с газоанализаторами, основанными на чисто физических методах измерения, значительно сложнее, особенно в случае применения способа периодической подачи реагентов. Эта сложность конструкции вытекает главным образом из того

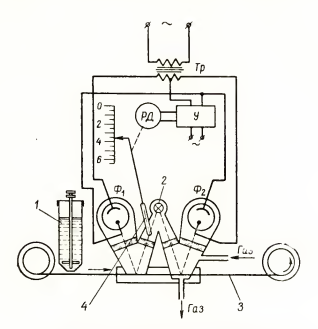


Рис. 3. Схема фотометрического газоанализатора
1 — дозатор; 2 — осветитель; 3 — индикаторная лента; 4 — оптический компенсатор

обстоятельства, что при фотоколориметрическом анализе имеет место не однофазная переменная газовая система, а двухфазная переменная система: газ—жидкость; при фотометрическом анализе — даже переменная трехфазная система: газ—жидкость—твердый носитель.

Многофазность анализируемой среды обусловливает применение в конструкциях рассматриваемых газоанализаторов разнообразных устройств, обеспечивающих движение каждой из отдельных фаз системы, а также взаимодействие этих фаз по определенному временному графику — насосов, дозаторов раствора, двигателей, клапанов, переключателей и т. п.

В связи с этим весьма существенной является проблема упрощения конструкции автоматических фотоколориметрических и фотометрических газоанализаторов, разработка и производство которых в последние годы заметно увеличивается.

Одной из возможностей такого упрощения является, по нашему мнению, перевод нулевых измерительных схем приборов с метода оптической компенсации на метод электрической компенсации.

Приведенные выше измерительные фотоэлектрические схемы фотоколориметрических и ленточных фотометрических газоанализаторов основаны на нулевом методе измерения с оптической компенсацией. Этому методу сопутствует значительная сложность конструктивного решения

измерительной системы газоанализатора, так как последняя должна содержать ряд дополнительных электронных и механических узлов. Кроме того, следует отметить неудобства настройки такого газоанализатора и корректировки его чувствительности, связанные с подбором геометрии оптического компенсатора опытным путем.

Применение двухфотоэлементных схем с электрической компенсацией исключает необходимость применения электромеханических узлов и открывает широкие возможности использования в качестве автоматических компенсаторов типовых электронных приборов.

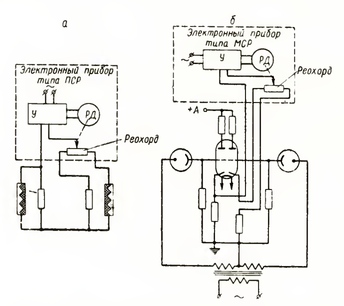


Рис. 4. Принципиальные фотоэлектрические компенсационные схемы

а — с двумя селеновыми фотоэлементами; *б* — с двумя вакуумными фотоэлементами

На рис. 4 показаны основные элементы фотоэлектрических схем газоанализаторов с электрической компенсацией в случае применения относительно низкоомных селеновых фотоэлементов (*а*) и высокоомных вакуумных фотоэлементов (*б*). В первом случае измерение производится в схеме постоянного тока. Во втором — в схеме переменного тока с использованием катодного повторителя в качестве согласующего элемента. Применение катодного повторителя позволяет использовать в качестве электронного компенсатора типовой прибор (например, типа МСР) с обычным низкоомным реохордом. Положение движка реохорда (и соответственно стрелочного указателя на шкале прибора) пропорционально (при линейности световых характеристик фотоэлементов) отношению световых потоков, падающих на рабочий и сравнительный фотоэлементы.

Применение подобных фотоэлектрических схем измерения позволяет добиться относительной простоты конструктивного решения газоанализаторов. Кроме того, значительно упрощаются настройка прибора, корректировка его чувствительности, компенсация температурных влияний или переключение диапазона измерения, так как все эти операции

сводятся к изменению одного или нескольких сопротивлений в измерительной цепи, что практически никогда не вызывает затруднений.

Вместе с тем оба способа компенсационных фотоэлектрических измерений (оптическая и электрическая компенсация) обеспечивают измерение отношения световых потоков в рабочем и сравнительном каналах и поэтому являются в метрологическом отношении совершенно эквивалентными.

Изложенное приводит к выводу, что применение для рассматриваемых газоанализаторов нулевых фотоэлектрических схем с электрической компенсацией является целесообразным. Испытания экспериментальных образцов, разрабатываемых в СКБ аналитического приборостроения фотоколориметрических и ленточных фотометрических газоанализаторов подтверждают этот вывод.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Позин и др. ЖПХ. **30** (1957) 1. С. 45.
2. М. Е. Позин, Б. А. Копылев. ЖПХ. **31** (1958) 3. С. 387.
3. М. Е. Позин и Б. А. Копылев. ЖПХ. **30** (1957) 3. С. 362.
4. В. А. Павленко. «Заводская лаборатория». **20** (1954) 7. С. 868. Сб.: «Теплоэнергетические и химико-технологические приборы и регуляторы». — Машгиз. М.—Л. 1959. С. 96.
5. М. Т. Борок. «Заводская лаборатория». **23** (1957) 12. С. 1420; **24** (1958) 9. С. 1128. «Приборостроение». 1959. № 10. С. 11; 1960. № 3. С. 16.

И. Г. ПЕРЕВЕЗЕНЦЕВ

Уральский научно-исследовательский химический институт (УНИХИМ)

ГАЗОВЫЕ ФОТОКОЛОРИМЕТРЫ, РАЗРАБОТАННЫЕ В УНИХИМе

В лаборатории автоматики УНИХИМа разработаны автоматические фотоэлектрические колориметры для определения содержания неабсорбированных компонентов (NO и NO_2, туман серной кислоты), поглощающих свет в видимой части спектра, в выхлопных газах химических производств. Для непрерывного контроля и управления соответствующими технологическими процессами в указанных производствах достаточно небольшой точности измерения (10—15%) этих компонентов, в связи с чем конструкции разработанных фотоколориметров построены по наиболее простой схеме прямого действия.

Действие фотоколориметра на окислы азота основано на измерении прозрачности анализируемого газа при изменении в нем концентрации окрашенной двуокиси азота, для чего используются вакуумные сурьмяно-цезиевые фотоэлементы типа СЦВ-3.

Приемник прибора состоит из колориметрических трубок *10* (рис. 1), оптических устройств *6, 7, 8,* служащих для образования двух параллельных пучков света, и фотоэлементов *11*. Приемник смонтирован в металлическом корпусе с плотно закрывающейся крышкой. Во избежание коррозии газовые коммуникации прибора изготовлены из нержавеющей стали и полиэтиленовых трубок.

При разработке конструкции колориметрических трубок фотоколориметров особое внимание было уделено защите торцовых стекол от попадания на них тумана серной кислоты и других туманообразных примесей, образующихся непрерывно в процессе прохождения анализируемой газовой смеси через подводящую газовую коммуникацию и газовую коммуникацию прибора. Защита путем нагревания торцовых стекол до нескольких сот градусов встречает ряд конструктивных затруднений и к тому же не всегда гарантирует их чистоту. Поэтому предохранение торцовых стекол от загрязнения было осуществлено сравнительно просто — путем непрерывной обдувки их чистым воздухом.

Автоматический фотоколориметр работает следующим образом. Контролируемый газ, пройдя электрофильтр *1* и контрольный фильтр *3*, где он очищается от механических примесей и тумана серной кислоты, разветвляется на два потока. Первый поток попадает в левую колориметрическую трубку, второй — через окислительный объем *5*, в котором NO окисляется в окрашенный NO_2 — в правую трубку. В левой трубке измеряется концентрация NO_2, а в правой — сумма $NO + NO_2$.

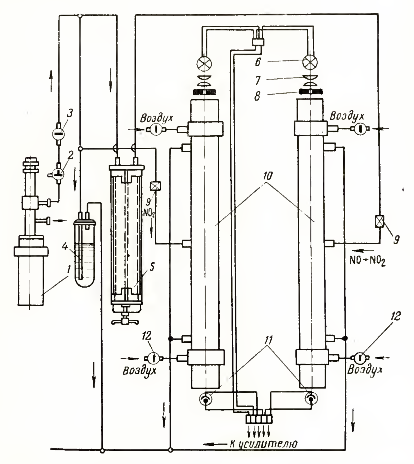


Рис. 1. Принципиальная схема приемника фотоэлектрического колориметра типа АФК-4 с очистным устройством

1 — электрофильтр; *2* — кран трехходовой; *3* — фильтр контрольный; *4* — маностат; *5* — окислительный объем; *6* — осветительная лампочка; *7* — конденсорные линзы; *8* — диафрагма; *9* — дроссель; *10* — колориметрические трубки; *11* — фотоэлементы; *12* — фильтр ватный

Чтобы исключить заметное окисление NO в NO_2 при измерении двуокиси азота, контролируемый газ пропускается через левую трубку с относительно большой скоростью (1—1,5 *л/мин*). Через окислительный объем и правую трубку газ пропускается с гораздо меньшей скоростью с таким расчетом, чтобы пребывание его в окислительном объеме составляло около 6 *мин*. В течение этого времени большая часть бесцветного NO окисляется в NO_2 и принимает бурую окраску. Необходимые скорости газа, проходящего через трубки, обеспечиваются применением маностата *4* и дросселей *9*.

Источником света служат электрические лампы *6*, от которых свет. при помощи конденсорных линз *7* и диафрагм *8*, двумя параллельными пучками проходит через колориметрические трубки и попадает на фотоэлементы *11*.

Токи фотоэлементов усиливаются с помощью усилителей постоянного тока (рис. 2), собранных по схеме катодного повторителя.

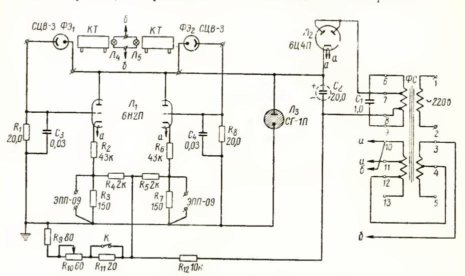


Рис. 2 Принципиальная схема усилителя фототоков фотоколориметра типа АФК-4
КТ — колориметрическая трубка; *ФЭ*$_1$ и *ФЭ*$_2$ — фотоэлементы; *ФС* — феррорезонансный стабилизатор

Нулевое показание измерительного прибора устанавливается с помощью диафрагмы оптического устройства приемника при пропускании через колориметрические трубки чистого воздуха.

При пропускании через трубку газа, содержащего NO_2, уменьшается освещенность соответствующего фотоэлемента, уменьшается катодный ток лампы соответствующего усилителя вследствие уменьшения фототока, в результате чего меняются показания измерительного прибора, шкала которого градуирована в объемных процентах NO_2.

Для уменьшения влияния колебаний напряжения и частоты источника питания (сеть) на показания прибора, в усилителе фототоков применяется специальная компенсационная схема, содержащая нелинейное сопротивление, которым служит стабиловольт СГ-1П.

Фотоколориметр для определения концентраций тумана серной кислоты имеет аналогичное устройство. Его приемник состоит из одной колориметрической трубки (с устройством для обдувки торцовых стекол), осветителя, оптического устройства и фотоэлемента типа СЦВ-3, фототок которого усиливается с помощью описанного выше усилителя постоянного тока.

Усилители фототоков монтируются в металлических корпусах. В качестве измерительных приборов применяются автоматические компенсаторы типа ЭПД и ЭПП.

С. Л. СИМКИНА

Опытно-конструкторское бюро автоматики (ОКБА)
Государственного комитета Совета Министров СССР
по химии

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР НА СЕРОВОДОРОД ТИПА ФКГ

В технологических процессах ряда химических производств приходится контролировать или регулировать содержание в газовых смесях сероводорода, являющегося вредной примесью в исходных продуктах.

Сероводород оказывает разрушающее действие на металлическую аппаратуру, газгольдеры, вызывает отравление катализаторов. В производстве синтетического аммиака, например, при недостаточной очистке газа от сероводорода, происходит значительное ухудшение работы станций медно-аммиачной очистки, так как сероводород, взаимодействуя с медью, образует нерастворимый осадок сернистой меди, забивающий аппаратуру и увеличивающий расход меди. В химической и металлургической промышленности, на нефтеперегонных заводах, на предприятиях горных выработок и т. д. сероводород выделяется в атмосферу и концентрация его в воздухе может превысить допустимые санитарные нормы (0,01 *мг/л*).

Все эти обстоятельства привели к необходимости разработки газоанализаторов различных конструкций для контроля малых количеств сероводорода в технологических газах и в воздухе производственных помещений.

Проведенные в ОКБА испытания различных физико-химических методов показали, что в присутствии сероорганических соединений наиболее избирательным для анализа микроколичеств сероводорода является фотоколориметрический метод.

Известны две модификации этого метода: фотоколориметрирование раствора, изменяющего свою окраску в зависимости от количества поглощаемого сероводорода, и фотоколориметрирование бумаги, пропитанной ацетатом свинца, изменяющей степень окраски в зависимости от концентрации сероводорода в анализируемом газе.

Газоанализаторы, основанные на измерении светопоглощения раствора, взаимодействующего с сероводородом, громоздки. Они требуют приготовления и хранения большого количества раствора и разработки специальных устройств, обеспечивающих подачу раствора в измерительную ячейку с постоянным расходом. Все это затрудняет эксплуатацию прибора в производственных условиях.

Газоанализаторы, действие которых основано на фотоколориметрировании индикаторной ленты, требуют только предварительной подго-

товки ленты и позволяют создать наиболее простую конструкцию прибора, несложную в эксплуатации.

Метод фотоколориметрирования индикаторной ленты известен давно [1]. Ряд авторов [2, 3] описывает однотипные приборы для непрерывного определения малых концентраций сероводорода в городском и других газах. Действие приборов заключается в периодической экспозиции индикаторной бумаги в газе, содержащем анализируемый компонент с последующим ее фотоколориметрированием.

Имеется описание прибора для контроля атмосферы нефтеперегонных заводов [4]. В качестве индикаторной ленты используется кинопленка, пропитанная ацетатом свинца. Сложность прибора обусловлена наличием специальных устройств, обеспечивающих постоянную влажность кинопленки.

Разработанный фирмой «Эванс Электроселенум» (Англия) газоанализатор на сероводород использует в качестве индикатора фильтровальную бумагу [5].

В отличие от перечисленных приборов, определяющих концентрацию по степени изменения интенсивности окраски индикаторной ленты, в литературе описывается также прибор для сигнализации наличия сероводорода в атмосфере горных выработок по продолжительности пребывания ленты в атмосфере [6].

Пределы измерения всех упомянутых приборов не превышают 450 *мг/м*^{3}. Погрешность измерения составляет около 10% от верхнего предела измерения для газоанализаторов и 20% для сигнализаторов.

Фотоколориметрический газоанализатор ФКГ, разработанный Опытно-конструкторским бюро автоматики, представляет собою стационарный автоматический непрерывно действующий прибор для определения миллионных долей сероводорода в присутствии компонентов органической серы в газах после сероочистки в аммиачном производстве и в производстве бытового газа.

В зависимости от применяемого показывающего прибора газоанализатор может быть сигнализирующим, показывающим и самопишущим.

Принцип действия газоанализатора основан на фотометрировании индикаторной ленты, меняющей свою окраску при взаимодействии с сероводородом. В качестве индикаторной ленты используется лента из ткани, пропитанная раствором ацетата свинца и прошедшая специальный режим сушки. Образование сульфида свинца, вызывающего потемнение ленты, протекает по реакции.

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S = PbS + 2CH_3COOH.$$

При постоянном расходе газовой смеси и постоянной скорости движения индикаторной ленты интенсивность ее окраски меняется в зависимости от концентрации сероводорода.

При разработке фотоэлектрического газоанализатора на сероводород необходимо учитывать, что на показания прибора влияют подготовка индикаторной ленты, характеристики фотоприемников, состояние и характеристика газовой смеси и внешней среды. Влияние этих факторов на показания прибора снижается конструктивными решениями, обеспечивающими постоянство количества сероводорода, попадающего в единицу времени на единицу поверхности ленты, термостатированием прибора, а также отработкой методики приготовления индикаторной ленты определенной влажности.

Фотоэлектрическая схема регистрации должна обеспечить сравнение интенсивностей двух световых потоков. Поэтому в приборах непрерывного действия обязательно применение дифференциальных схем с двумя фотоприемниками или таких схем, где один приемник излучения регистрирует попеременно два световых потока. Такие дифференциальные схемы, как известно, могут работать либо как нулевые схемы с оптической или электрической компенсацией изменений регистрируемого светового потока, либо как схемы непосредственного отсчета. Компенсационные нулевые схемы являются более совершенными, так как они позволяют устранить влияние нестабильности характеристик источника света и фотоэлектрического приемника, а также нестабильности напряжения источников питания на результаты измерений.

Автоматические фотоколориметры компенсационного типа являются довольно сложными приборами, и поэтому применение их оправдано только в тех случаях, когда необходимо производить измерения высокой точности.

Нами была использована дифференциальная схема с непосредственным отсчетом, позволившая максимально упростить конструкцию прибора. Из этих же соображений казалось целесообразным применить в качестве фотоэлектрических приемников сернисто-серебряные фотоэлементы, так как это позволяет обойтись без источников питания. Однако длительная работа с сернисто-серебряными фотоэлементами не подтвердила опубликованных в литературе характеристик этих фотоэлементов. Сернисто-серебряные фотоэлементы оказались весьма нестабильными во времени и непригодными для применения в измерительной

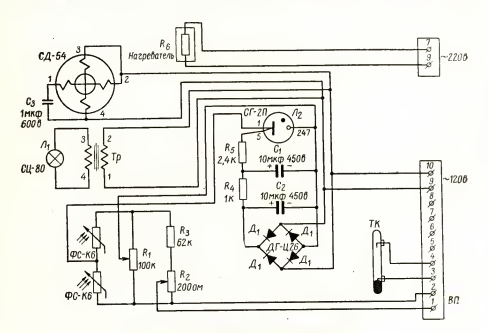


Рис. 1. Электрическая схема прибора ФКГ-2

схеме. Поэтому в качестве фотоприемников мы остановились на фотосопротивлениях из сернистого кадмия типа ФСК-6.

Применение этих фотоприемников вызвало некоторое осложнение электрической схемы прибора (рис. 1). Для питания фотосопротивлений в конструкцию прибора пришлось ввести дополнительный узел выпрям-

ления тока, собранный на выпрямительных германиевых диодах, и стабилизацию напряжения с помощью стабиловольта СГ-2П.

Источник света (лампа накаливания) с помощью собирательных линз образует два световых потока, направленных через отверстия в фотосопротивлениях на движущуюся индикаторную ленту и на неподвижный сравнительный образец, отражаясь от которых они попадают на фотосопротивления.

Изменение концентрации сероводорода вызывает соответствующее изменение интенсивности окраски индикаторной ленты, а следовательно, и величины светового потока, отраженного от индикаторной ленты на рабочее фотосопротивление. Возникающая при этом разность падений напряжения является критерием концентрации сероводорода.

Применение схемы регистрации отраженного потока света позволило исключить влияние оптической неоднородности основы тканевой индикаторной ленты.

Анализируемый газ, поступающий в датчик прибора (рис. 2) через штуцер *12* входа газа направляется в специальный регулятор, поддерживающий постоянный, заданный расход газа. Пройдя через регулятор расхода, газовая смесь поступает на поверхность индикаторной ленты. При таком способе обработки ленты темнеет лишь тонкий поверхностный слой ее, т. е. диффузия газа через толщу ленты не влияет на интенсивность окраски; она зависит только от концентрации анализируемой смеси.

Основные элементы лентопротяжного устройства, электрической и оптической схем прибора расположены на откидывающейся панели, находящейся в корпусе. С наружной стороны панели расположены: катушка со сматывающейся индикаторной лентой в герметичной кассете *1*; катушка *8*, наматывающая отработанную ленту; узел осветителя *11*; стойка *9* со сравнительным образцом; стойка рабочая *2* с каналом для выхода газовой смеси, через которую протягивается индикаторная лента *4*; узел *3* с линзами и фотосопротивлениями.

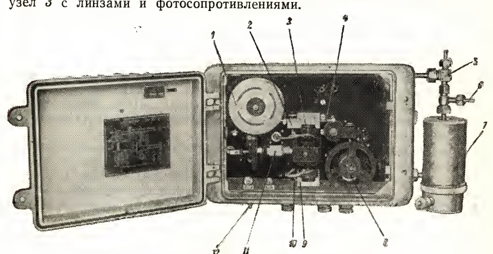


Рис. 2. Газоанализатор ФКГ-2 с открытой крышкой

Фотосопротивления (рабочее и сравнительное) герметизированы относительно окружающей среды.

Стойка со сравнительным образцом имеет заслонку *10*, которой регулируется световой поток при настройке прибора. На задней стороне панели расположены двигатель с редуктором, детали схемы выпрямления и стабилизации напряжения, реостаты для регулирования шкалы

и нуля прибора, термоконтактор системы термостатирования. Индикаторная лента перемещается с постоянной скоростью, что обеспечивается специальным лентопротяжным механизмом, приводимым в движение синхронным двигателем СД-54 (см. рис. 1).

Питание датчика осуществляется от стабилизированного источника типа СНЭ-120-0,1. Так как атмосфера цеха, в котором устанавливается датчик газоанализатора, может быть сильно загрязнена различными примесями, которые могут образовать взрывоопасные концентрации, а также разрушающе действуют на материалы, из которых изготовлены узлы газоанализатора, датчик прибора непрерывно продувается чистым воздухом или азотом.

Чтобы устранить влияние изменения температуры окружающей среды, датчик газоанализатора термостатирован. Продувка датчика и его термостатирование осуществляется одновременно.

Воздух или азот, подаваемый на продувку и термостатирование датчика, проходит через фильтр, дополнительно очищающий его от влаги, масла и пыли, через панель дистанционного управления типа ПДУ, поддерживающую давление, равное 1 *атм*, и эжектор *5*, расположенный в верхней части нагревательного устройства *7*, после чего попадает в корпус нагревателя. Воздух нагревается и поступает в кожух датчика. За эжектором имеется штуцер *6* для подсоединения реле давления.

Если давление азота или воздуха, поступающего на продувку, упадет ниже 0,4 *ати*, реле давления срабатывает и через реле времени разрывает цепь питания прибора. Питание спирали нагревателя устройства термостатирования включается с помощью электронного реле. Чувствительным элементом устройства термостатирования является термоконтактор (*ТК* на рис. 1), который при достижении в кожухе температуры, равной 40° С, разрывает с помощью электронного реле электрическую цепь питания нагревателя R_6.

Корпус прибора пылебрызгонепроницаемый.

В качестве показывающего прибора используется стандартный электронный потенциометр любой модификации.

Газоанализатор типа ФКГ выпускается в двух модификациях:

1) для цеха сероочистки в производстве синтетического аммиака на предел измерения 0—100 миллионных долей сероводорода;

2) для цеха сероочистки газового завода, вырабатывающего бытовой газ на предел измерения 0—5 *г*/100 *нм*^{3} сероводорода.

Основная погрешность показаний прибора $\pm 10\%$. Время начала реагирования прибора, без учета запаздывания за счет газоподводящих линий, составляет не более 3 *мин*.

В настоящее время в ОКБА разрабатываются также модификации опытных образцов прибора для определения сероводорода в воздухе производственных помещений на предел измерения 0,04 *мг/л* H_2S, а также для определения сероводорода в очищенном крекинг- или пирогазе в производстве синтетического спирта на предел измерения 0,005% H_2S.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гмелин, Грюсс, Задер, Кренерт. Физико-химический анализ в промышленности.— ОНТИ. Харьков — Киев. 1936. С. 379.

2. I. Cooper, H. Thomas. „Gas World". 134 (1951). 28. VII. С. 47.

3. О. Д. Хализова, Е. А. Батмановский. Информационный материал ИТЭИН. 1956.

4. E. Offutt, L. Sorg. „Anal. Chem.". 27 (1955) 3. С. 429.

5. „Proc. Contr. and Autom.". 2 (1955) 9. С. 361.

6. Б. М. Маслеииков, Ф. А. Кавицкая. «Химическая промышленность». 1954. № 8. С. 37.

7. Проспект ВДНХ. «Автоматический сигнализатор на сероводород». 1959.

Б. Г. ВТОРОВ, В. И. КАЛМАНОВСКИЙ

Дзержинский филиал ОКБА Государственного комитета
Совета Министров СССР по химии

АВТОМАТИЧЕСКИЙ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ ХЛОРА В АЦЕТИЛЕНЕ

Фотоколориметрический газоанализатор типа ФАГ-1 предназначен для определения малых концентраций хлора в ацетилене после очистки последнего в процессах органического синтеза из ацетилена. Назначение прибора — осуществить контроль за появлением даже следов хлора в ацетилене, так как это может привести к взрыву на дальнейших стадиях технологического процесса. Предел измерения прибора 0—0,001% (объемн.) Cl_2.

Прибор предназначен для установки во взрывоопасных помещениях категории В1а.

Газоанализатор представляет собой непрерывный автоматический фотоколориметр, в котором используется селективная цветная реакция между хлором и индикаторным раствором метилового красного с последующим фотоэлектрическим измерением светопропускания раствора индикатора. Приборы такого типа неоднократно описывались в литературе [1, 2]* и выпускаются промышленностью, как в Советском Союзе, так и за рубежом. Поэтому целесообразно ограничиться кратким описанием конструкции прибора и более подробно рассмотреть только те элементы, которые принципиально отличаются от обычно применяемых в автоматических фотоколориметрах подобного рода.

Принципиальная схема газоанализатора приведена на рис. 1. Измерения производятся способом непрерывной подачи индикаторного раствора, который последовательно проходит через сравнительную кювету *12*, капилляр *5*, противоточный пленочный абсорбер *1*, в качестве которого используется спираль прямоугольного сечения, и измерительную кювету *13*.

---

* См. также статью М. Т. Борока «Фотоколориметрические и фотометрические газоанализаторы» в настоящем сборнике.

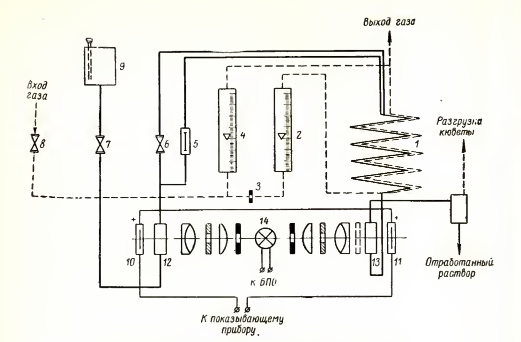


Рис. 1. Принципиальная схема газоанализатора ФАГ-1

1 — абсорбер; *2* — измерительный ротаметр; *3* — ограничительная диафрагма; *4* — регулирующий ротаметр; *5* — капилляр; *6, 7, 8* — вентили; *9* — резервуар с раствором индикатора; *10, 11* — фотоэлементы; *12* — сравнительная кювета; *13* — измерительная кювета; *14* — осветитель

Скорость потока анализируемого газа стабилизируется регулирующим *4* и измеряется контрольным *2* ротаметрами.

В качестве фотоэлектрических приемников в приборе использованы вентильные селеновые фотоэлементы *10* и *11*, включенные по дифференциальной схеме.

В отличие от общепринятых дифференциальных схем с вентильными фотоэлементами [4], в приборе применена схема (рис. 2), в которой измеряется разность фото-э. д. с., а не разность фототоков.

Фото-э. д. с. E связана с освещенностью L и со световым потоком Φ логарифмическим законом [5]:

$$E = A \lg L = A_1 \lg \Phi, \tag{1}$$

где A и A_1 — постоянные.

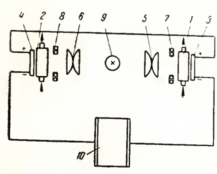


Рис. 2. Схема фотоэлектрической регистрации

1, 2 — кюветы; *3, 4* — фотоэлементы; *5, 6* — конденсоры; *7, 8* — диафрагмы; *9* — осветитель; *10* — электронный компенсатор

В связи с этим при выполнении закона Бэра

$$\Phi = \Phi_0 e^{-ckl}, \qquad (2)$$

(где Φ_0 — начальный световой поток; c — концентрация окрашенного вещества в растворе; k — коэффициент поглощения лучей; l — толщина слоя раствора) существует линейная связь между измеряемой фото-э. д. с. E и концентрацией определяемого компонента, благодаря чему шкала фотоколориметра получается строго линейной [4].

Однако из соотношения (1) можно получить и другие интересные в практическом отношении выводы, которые ранее не упоминались. Рассмотрим чувствительность фотоколориметра.

$$\frac{dE}{dc} = \frac{dE}{d\Phi} \cdot \frac{d\Phi}{dc}. \qquad (3)$$

Из соотношений (1) и (2) следует

$$\frac{dE}{dc} = -A_1 kl. \qquad (4)$$

Полученное выражение (4) означает, что чувствительность фотоколориметра не зависит от величины падающего на фотоэлемент светового потока Φ, а значит, — и от величины начального светового потока Φ_0, создаваемого осветителем.

Объяснение этому факту можно получить из рассмотрения кривых *а* и *б* на рис. 3. При малых освещенностях требуется значительное изменение концентрации c, чтобы заметным образом изменить световой поток Φ (рис. 3, *а*). Однако при малых освещенностях это небольшое изменение светового потока Φ вызывает значительное изменение фото-э.д.с. E (рис. 3, *б*). При больших световых потоках наблюдается обратное явление: равные изменения концентрации Δc вызывают равные изменения фото-э.д.с. ΔE при любых значениях светового потока Φ, падающего на фотоэлемент.

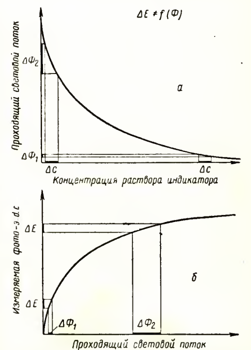
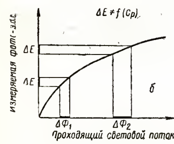


Рис. 3. Кривые, иллюстрирующие независимость чувствительности фотоколориметра от величины проходящего светового потока $a - \Phi = f(c)$; $б - E = f(\Phi)$

В дифференциальных схемах с вентильными фотоэлементами, включенными на разность токов, чувствительность прямо пропорциональна величине падающего светового потока, что непосредственно следует из закона Бэра (2). Поэтому для получения достаточной чувствительности необходимо применять достаточно мощные осветители. Как будет показано ниже, при использовании схемы разности э. д. с. имеется возможность применения маломощного осветителя без уменьшения чувствительности фотоколориметра, что позволяет значительно упростить создание взрывобезопасной конструкции прибора.

Из выражения (4) следует и другой важный вывод: чувствительность фотоколориметра не должна зависеть от начальной концентрации индикаторного раствора. Это объясняется тем, что при большой начальной концентрации раствора требуется значительная концентрация газа для заметного обесцвечивания раствора (рис. 4,*а*). Кроме того, и сама величина светового потока мала, а поэтому небольшое изменение $\Delta\Phi$ вызывает значительное изменение фото-э. д. с. ΔE (рис. 4,*б*). При малой концентрации раствора та же концентрация газа вызывает значительно большее обесцвечивание, но так как измерение фото-э. д. с. происходит при больших световых потоках, то соответствующее изменение ΔE невелико. В итоге равное изменение концентрации хлора Δc приводит к равным изменениям фото-э. д. с. ΔE при различных концентрациях индикаторного раствора. Заметим, что в фотоколориметрах со схемой измерения разности токов чувствительность экспоненциально связана с начальной концентрацией индикаторного раствора.



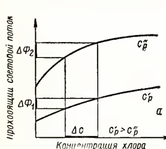


Рис. 4. Кривые, иллюстрирующие независимость чувствительности фотоколориметра от начальной концентрации индикаторного раствора
а — $\Phi = f(c)$; *б* — $E = f(\Phi)$

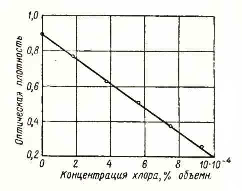


Рис. 5. Проверка применимости закона Бэра. Начальная концентрация раствора метилового красного $7{,}7 \cdot 10^{-3}$ *г/л*

Приведенные выше выводы справедливы, конечно, только в тех пределах, в которых выполняется закон Бэра (2) и существует логарифмическая связь между фото-э. д. с. и световым потоком (1).

Заметим, что соотношение (1) принципиально неправильно при малых освещенностях, так как оно не удовлетворяет очевидному условию $E = 0$ при $L = \Phi = 0$. Более точным является выражение вида

$$E = A_2 \lg (1 + A_2 \Phi). \tag{1a}$$

Однако нижняя граница освещенности, при которой еще справедливо соотношение (1), для каждого типа фотоэлементов должна устанавливаться экспериментально.

Ниже приводятся результаты экспериментальной проверки высказанных выше положений. На рис. 5 приведены результаты экспериментальной проверки применимости закона Бугера-Бэра, на рис. 6 — измеренная зависимость фото-э. д. с. от освещенности поверхности фотоэлемента. Очевидно, что исходные соотношения (1) и (2) выполняются достаточно удовлетворительно.

На рис. 7 показана градуировочная кривая фотоколориметра, которая строго линейна.

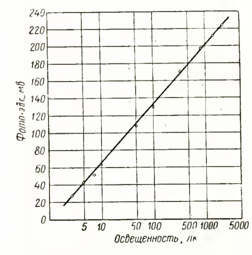


Рис. 6. Зависимость фото-э.д.с. селенового фотоэлемента от освещенности

Рис. 7. Градуировочная кривая фотоколориметра. Начальная концентрация раствора метилового красного $7,7 \cdot 10^{-3}$ *г/л;* скорость раствора 150 *мл/ч;* скорость анализируемого газа 25 *л/ч*

При измерениях зависимости чувствительности фотоколориметра от освещенности использован ряд ламп накаливания, электрические данные которых сведены в таблицу. Напряжения и токи, указанные в таблице, измерены при температуре 1900° С, установленной по пирометру ОППИР-09, снабженному специальной насадочной линзой для пирометрирования малых объектов. В таблице указана освещенность, создаваемая каждой лампой на поверхности фотоэлемента при заполнении кюветы дистиллированной водой, измеренная люксметром Ю-16. Толщина кюветы 10 *мм*.

Номинальные электрические параметры лампы	*U*, *в*	*I*, *а*	*W*, *вт*	*T*, °C	*L*, *лк*
2,5 *в;* 0,14 *а*	2,2	0,125	0,275	1900	14,8
2,5 *в*	2,7	0,3	0,81	1900	18,5
6,3 *в;* 0,28 *а*	6,4	0,239	1,53	1900	29,6
8 *в;* 0,44 *а*	8,8	0,4	3,52	1900	191
13,5 *в;* 0,28 *а*	14,2	0,21	2,98	1900	133
13 *в;* 10 *вт*	11,6	0,71	8,2	1900	1500

Результаты измерений приведены на рис. 8. Они показывают, что при изменении освещенности в весьма широких пределах (от 15 до 1500 *лк*) чувствительность фотоколориметра не изменяется.

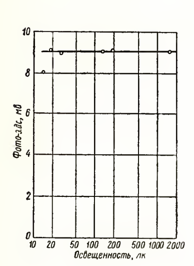


Рис. 8. Зависимость чувствительности фотоколориметра от освещенности. Начальная концентрация индикаторного раствора 7,7 · 10^{-3} *г/л;* скорость раствора 150 *мл/мин;* скорость анализируемого газа 30 *л/ч;* содержание хлора в анализируемой смеси 0,001% (объемн.)

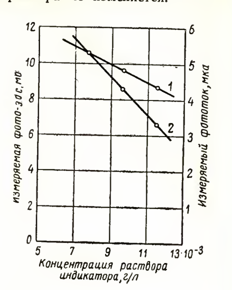


Рис. 9. Зависимость чувствительности фотоколориметра от начальной концентрации раствора индикатора

1 — измерение по схеме компенсации фото-э.д.с.; *2* — измерение по схеме компенсации фототоков

На рис. 9 показана зависимость чувствительности фотоколориметра от начальной концентрации индикаторного раствора (кривая *1*). Для сравнения на том же графике приведена кривая *2*, полученная при измерениях по схеме разности токов. Очевидно, что хотя при измерении разности фото-э. д. с. и имеется зависимость чувствительности от концентрации, достигающая 0,4%, однако она значительно меньше, чем при измерениях разности фототоков.

В настоящее время заканчивается конструирование опытного образца газоанализатора, и поэтому ниже приводятся данные, полученные при испытаниях макета прибора.

Как уже указывалось, градуировочная кривая прибора (рис. 7) строго линейна. В качестве показывающего прибора, измеряющего разность фото-э. д. с., используется автоматический электронный компенсатор ЭПД-12, в котором изменена схема электронного усилителя с целью обеспечения работы на сравнительно высокоомное входное сопротивление, которым являются фотоэлементы (10—50 *ком*). В компенсаторе предусмотрена корректировка пределов измерения, позволяющая устанавливать пределы измерения от 4 до 10 *мв*.

Чувствительность газоанализатора может изменяться в пределах от 5 до 7 *мв* на 0,001% объема Cl_2 в зависимости от индивидуальных характеристик рабочего фотоэлемента, поэтому предел измерения при-

бора устанавливается в указанном выше диапазоне с помощью калибровочного светофильтра непосредственно по рабочему фотоэлементу.

Скорость анализируемого газа в абсорбере равна 25 *л/ч*, количество газа, отбираемого в прибор, — порядка 200 *л/ч* (что связано с применением регулирующего ротаметра). Скорость индикаторного раствора составляет 150 *мл/ч*. Основная погрешность показаний газоанализатора не превышает 20%. Постоянная времени газоанализатора порядка 1 *мин*, полное время запаздывания показаний не превышает 5 *мин*. Для обеспечения малой постоянной времени значительно уменьшен объем кюветы, что оказалось возможным благодаря использованию схемы разности фото-э. д. с. Отношение $\frac{\varphi}{\tau}$ [6] составляет $20 \frac{\text{ед.опт.пл.}}{\textit{мг мин}}$, что значительно превосходит характеристики описанных в литературе фотоколориметров аналогичного типа, предназначенных для измерения микроконцентраций хлора.

Взрывобезопасность приемника газоанализатора обеспечивается применением специального искробезопасного осветителя (рис. 10). Использование весьма маломощного осветителя (2,5 *в* × 0,14 *а*) позволило обеспечить выполнение требований искробезопасности для группы В4г. Конструкция осветителя предусматривает герметизацию полости лампочки путем заливки ее эпоксидной смолой. Для искробезопасного питания осветителя используется феррорезонансный стабилизатор напряжения, также выполненный в виде залитого эпоксидной смолой блока.

Предложенная схема фотоэлектрической регистрации, использованная в газоанализаторе ФАГ-1, обладает рядом существенных преимуществ и позволяет упростить конструкцию фотоколориметра. Однако применение ее целесообразно только в тех случаях, когда от прибора не требуется высокой точности и стабильности показаний.

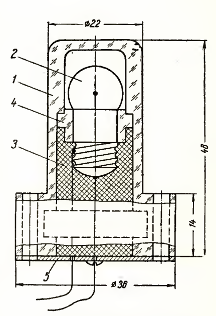


Рис. 10. Взрывобезопасная конструкция осветителя

1 — корпус из органического стекла; *2* — лампочка; *3* — эпоксидная смола; *4* — втулка; *5* — крышка

Область применения фотоколориметра может быть значительно расширена путем соответствующего подбора индикаторных растворов и светофильтров.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Т. Борок. «Заводская лаборатория». **23** (1957) 12. С. 1420; **24** (1958) 9. С. 1128.

2. H. Fuhrman, H. Galster. „Chem.-Ing.-Technik“. **29** (1957). 4. С. 256.

3. Р. Мюллер. Сб.: «Абсорбционная спектроскопия». Под ред. Э. В. Шпольского.— Иностранная литература. М. 1953. С. 35—63.

4. В. Вест. Сб.: «Физические методы органической химии». Под ред. А. Вайсбергера. Т. 4.— Иностранная литература. М. 1955. С. 625—730.

5. П. Герлих. Фотоэлементы, их изготовление и свойства. — Гостехиздат. М.— Л. 1948.

6. М. Т. Борок. «Приборостроение». 1959. № 10. С. 11.

Л. Е. КРАПИВИН

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ГАЗОВОГО АНАЛИЗА

Некоторые современные направления в технике газового анализа основываются на применении малоселективных приемников. Исследования в области электрических разрядов в газах, проводившиеся с 1954 г. на кафедре электротехники Ленинградского технологического института имени Ленсовета, ставили целью отыскание и разработку принципа малоселективного приемника для газоанализаторов, достаточно простого по устройству, надежного и устойчивого в работе, обладающего непрерывностью действия и имеющего электрический выход.

В результате этих исследований был найден и разработан новый принцип количественного измерения примесей в воздухе (или в близких по составу азотно-кислородных смесях), удовлетворяющий всем перечисленным выше требованиям и обладающий достаточно высокой чувствительностью.

Этот принцип основан на явлении хемилюминесценции при реакции

$$O + NO \rightarrow NO_2 + h\nu, \qquad (1)$$

которая протекает в газовой фазе (так называемое послесвечение воздуха).

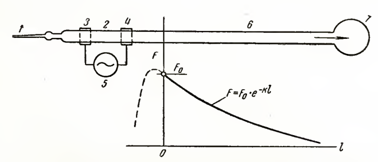


Рис. 1. Схема проточной разрядной трубки и график распределения интенсивности свечения вдоль ее длины

Исходные продукты, т. е. атомарный кислород и окись азота, получаются при воздействии тлеющего электрического разряда на струю атмосферного воздуха, пропускаемого через проточную разрядную трубку. Последняя схематически изображена на рис. 1. Здесь *1* — капиллярный натекатель для впуска воздуха в разрядную трубку; *2* — зона тлеющего разряда разрядной трубки; *3* и *4* — внешние электроды, соединенные с высокочастотным генератором *5*; *6* — зона высвечивания, где наблюдается хемилюминесценция; *7* — механический вакуум-насос, непрерывно откачивающий разрядную трубку до остаточного давления 0,5—3 *мм* рт. ст. и поддерживающий в трубке поток газа со скоростью несколько метров в секунду.

Проходя через зону тлеющего разряда, атмосферные азот и кислород частично диссоциируют, образуя затем окись азота. Последняя, вместе с избытком атомарного кислорода и с неактивными компонентами воздуха, поступает в зону высвечивания, по пути охлаждаясь до температуры стенок трубки. В остывшей газовой смеси начинаются реакции между атомарным кислородом и окисью азота. Одна из возможных реакций, идущая без участия третьих частиц и имеющая поэтому малую вероятность, протекает с испусканием света. Спектр испускаемого света — непрерывный. с максимумом интенсивности в желто-зеленой области.

Двуокись азота, образующаяся в результате взаимодействия атомарного кислорода с окисью азота, в свою очередь реагирует с атомарным кислородом

$$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2, \tag{2}$$

благодаря чему окись азота непрерывно регенерирует и ее концентрация вдоль длины разрядной трубки остается почти постоянной. Концентрация атомарного кислорода убывает во времени по показательному закону. Если скорость газа в разрядной трубке всюду одинакова, то интенсивность хемилюминесценции F также убывает вдоль длины l трубки по закону, как показано на графике рис. 1,

$$F = F_0\, e^{-kl}, \tag{3}$$

где k — коэффициент, зависящий от типа фотоэлемента и конструкции приемника.

Стеклянные стенки разрядной трубки мало влияют на характер распределения интенсивности свечения; введение каталитических поверхностей, наоборот, сильно нарушает ход реакций, переводя их из газовой фазы на каталитическую поверхность. Этим обстоятельством объясняется применение тока высокой частоты для питания разряда, так как в этом случае имеется возможность удалить из разрядной трубки металлические электроды, поверхность которых обладает каталитическими свойствами.

Если к воздуху, входящему в разрядную трубку через натекатель *1*, добавить какую-либо примесь, то последняя, проходя через зону разряда, также диссоциирует, образуя свободные радикалы и атомы. Продукты диссоциации примеси, реагируя с атомарным кислородом, понижают его концентрацию, в результате чего интенсивность свечения газа внутри какого-либо фиксированного объема ΔV разрядной трубки уменьшается. Если через F_{V_0} обозначить интенсивность свечения в объеме ΔV при питании разрядной трубки чистым воздухом, а через F_V интенсивность при добавлении примеси к воздуху, то

$$\frac{F_v}{F_{v_0}} = e^{-\beta c}, \qquad (4)$$

где c — концентрация примеси в молях на моль воздуха;

β — постоянная, зависящая от вещества примеси и от значения k (см. уравнение 3).

Так как абсолютная интенсивность свечения газа невелика — порядка $10^{-5} \div 10^{-6}$ *лм*/1 *см*^{3}, то удобнее измерять не интенсивность свечения, а полный световой поток, испускаемый значительным объемом V разрядной трубки. В этом случае

$$\frac{\Phi_v}{\Phi_{v0}} = e^{-bc}, \qquad (5)$$

причем Φ_{v0} и Φ_v — световые потоки в отсутствие и при наличии примеси, b — постоянная, зависящая от вещества примеси, конструкции и длины рассматриваемого участка трубки. Эта зависимость показана на рис. 2. Отношение $\frac{\Phi_v}{\Phi_{v_0}}$ носит название «степень тушения».

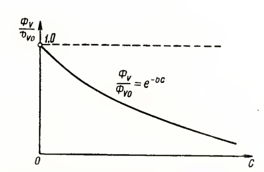


Рис. 2. График зависимости светового потока хемилюминесценции от концентрации примеси в воздухе

На рис. 3 приведено несколько опытных зависимостей такого рода для разных веществ. График построен в системе координат: по оси абсцисс отложены логарифмы концентраций, а по оси ординат — логарифмы логарифмов отношений $\frac{\Phi_v}{\Phi_{v_0}}$. Тогда уравнение (5) изображается в виде прямой линии, наклоненной под 45° к осям (кривые *1* и *2*). Ниже приводятся значения постоянных b для разных веществ при полном давлении в разрядной трубке 0,45 *мм* рт. ст. и при скорости газа 2,2 *м/сек*. Эти данные справедливы для разрядной трубки определенной и неизменной геометрии и для неизменных других условий опыта.

Вещество примеси:	b
CH_3OH	130
C_2H_5OH	187
CH_3COCH_3	195
C_6H_6	213
C_6H_5Br	330
$C_2H_4Cl_2$	2625

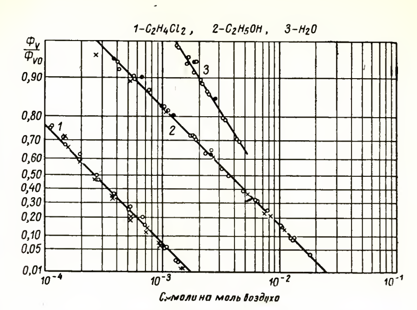


Рис. 3. Влияние различных примесей в воздухе на относительный световой поток хемилюминесценции

Исследования показали, что степень тушения хемилюминесценции является весьма устойчивой мерой концентрации примеси в воздухе; если вещество примеси известно заранее, то могут быть составлены градуировочные характеристики для точного определения концентрации. Так как примесь предварительно подвергается диссоциации в зоне разряда, то оказывается, что различные примеси мало различаются по силе своего действия на хемилюминесценцию. Исключение представляют вещества, влияющие на скорости реакций (1) и (2). Так, хлор сильно замедляет реакцию (1). Поэтому все хлорсодержащие вещества тушат хемилюминесценцию значительно сильнее, чем большинство других веществ (см. график 1, рис. 3). Незамещенные углеводороды действуют только за счет связывания атомарного кислорода продуктами их диссоциации: здесь известную роль играет среднее число «осколков», даваемых молекулой примеси при ее диссоциации: чем это число больше, тем сильнее тушащее действие.

Вода (рис. 3) не подчиняется закономерности (5), так как связывание атомарного кислорода в этом случае протекает многостадийно, с участием радикалов OH и HO_2.

Для многокомпонентных примесей нельзя применять правило аддитивности: необходимо опытным путем определять градуировочные характеристики. При этом изменение соотношения компонентов примеси влечет за собой изменение градуировки.

Экспериментально установлено, что порог чувствительности хемилюминесцентного приемника не выше, чем 10^{-5}—10^{-4} *молей/моль*. При некоторой достаточно высокой концентрации примеси происходит полное прекращение хемилюминесценции. Эта концентрация является предельной, при которой еще возможна работа приемника. Предельная концентрация различна для различных веществ и, кроме того, зависит от конструктивных параметров приемника (геометрия разрядной трубки, давление и скорость газа, мощность, подводимая к разряду и т. п.). Варьируя эти параметры, можно не только выбирать пределы измере-

ния, но и несколько изменять селективность приемника к различным группам веществ.

Хемилюминесцентный приемник может найти применение в газоанализаторах и в сигнализаторах концентрации. Например, можно построить сигнализатор токсической концентрации растворителей в атмосфере цеха, сигнализатор насыщения сорбента в сорбционных установках и т. п.

Материалы экспериментально-конструкторской работы позволяют предложить ряд рекомендаций по конструированию хемилюминесцентных приемников.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Strutt. „Proc. Phys. Soc.". **23** (1911) 66. С. 147.
2. M. L. Spealman, W. H. Rodebush. „J. Amer. Chem. Soc.". **57** (1935). С. 1474..
3. F. Kaufman. „Proc. Roy. Soc.". A. **247** (1958). С. 123.
4. Л. Е. Крапивин, С. А. Андреева. Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета.—1960. **60**. С. 218.

С. А. КРАПИВИНА, Л. Е. КРАПИВИН

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ С ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ ПРИЕМНИКАМИ

На основе материалов исследования послесвечения воздуха *, полученных лабораторией кафедры электротехники Ленинградского технологического института имени Ленсовета, в 1958—1959 гг. было разработано несколько вариантов конструкций газоаналитических приборов. С учетом опыта этих разработок в 1959—1960 гг. в той же лаборатории был изготовлен автоматический прибор для анализа однокомпонентной примеси в воздухе.

Практическое применение хемилюминесценции реакции $O + NO \rightarrow$ $\rightarrow NO_2 + h\nu$ основано на фотометрировании светового потока хемилюминесценции при помощи электронного фотометра. Простейший вариант хемилюминесцентного газоанализатора, использованный в лабораторной экспериментальной установке, изготовлен по схеме, изображенной на рис. 1. Здесь *1* и *2* — сопла струйного переключателя, через которые под-

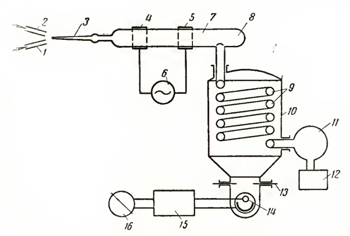


Рис. 1. Схема простейшего хемилюминесцентного датчика

* См. статью Л. Е. Крапивина в настоящем сборнике.

водятся чистый воздух и исследуемая смесь на основе воздуха; *3* — капиллярный натекатель; *4* и *5* — внешние электроды; *6* — высокочастотный генератор мощностью 20—50 *вт*, питающий разрядный промежуток током частоты 5—10 *Мгц*; *7* — разрядная трубка с глухим отростком *8*, служащим для предотвращения проникновения света разряда в камеру фотометра; *9*—продолжение разрядной трубки в виде стеклянного змеевика; *10* — светонепроницаемая камера фотометра с отражающими внутренними стенками; *11* — баллон для выравнивания давления; *12* — вакуум-насос; *13* — регулируемая диафрагма; *14* — фотоэлемент фотометра; *15* — усилитель; *16* — стрелочный измерительный прибор.

Световой поток хемилюминесценции, испускаемый змеевиком *9*, измеряется электронным фотометром. При подаче в натекатель *3* чистого воздуха отклонение измерительного прибора *16* — наибольшее. Регулировкой диафрагмы *13* (вручную) может быть установлено отклонение, условно принимаемое за 100%. После переключения струйного переключателя в разрядную трубку поступает воздух, содержащий исследуемую примесь. Световой поток хемилюминесценции уменьшается, и новое показание измерителя служит мерой концентрации примеси.

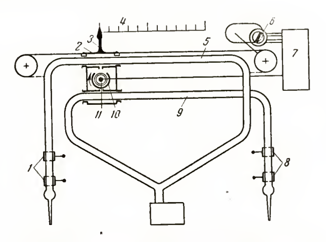


Рис. 2. Схема автоматического хемилюминесцентного датчика с компенсацией по интенсивности свечения

В другом варианте автоматического хемилюминесцентного газоанализатора использован одинаковый характер закономерностей * распределения интенсивности свечения вдоль длины трубки для газа-носителя и для газа-носителя с примесями. Схема этого варианта показана на рис. 2. В двух параллельных разрядных трубках *5* и *9* создаются два встречных потока светящегося газа. Трубка *5* питается газом-носителем, трубка *9* — исследуемой смесью. Тлеющие разряды возбуждаются общим генератором, соединенным с электродами *1* и *8*. Между параллельными трубками перемещается каретка *2* с фотоумножителем *11*. Вращающийся синхронный обтюратор *10* поочередно открывает внутренние окна, обращенные к трубкам, чем достигается модулирование световых потоков, падающих на фотоумножитель от коротких отрезков трубок. Сигнал от фотоумножителя через усилитель *7* воздействует на реверсивный двигатель *6*, перемещающий каретку вдоль трубок. Благодаря

* См. уравнения (3) и (4) в статье Л. Е. Крапивина в настоящем сборнике.

встречному распределению интенсивностей свечения в трубках, каретка автоматически находит такое положение, где световые потоки, падающие на фотоумножитель от трубок, оказываются равными. Стрелка *3*, связанная с кареткой, перемещаясь вдоль шкалы *4*, указывает концентрацию примеси. Изменение концентрации примеси вызывает изменение распределения интенсивности в трубке *9*, что заставляет перемещаться каретку со стрелкой. Так как законы распределения интенсивности свечения в обеих трубках имеют одинаковый характер, шкала концентраций должна быть линейной.

Экспериментальные исследования показали. однако, что указанные зависимости выполняются лишь приблизительно. Поэтому и шкала автоматического прибора оказалась не вполне линейной. Кроме того, фотоумножитель, чувствительный к вибрациям, находится в неблагоприятных условиях. По этим соображениям описанная конструкция осталась лишь в макетном исполнении.

Третий вариант автоматического прибора представляет собой также дифференциальный прибор с автоматической компенсацией. Его схема представлена на рис. 3. Две идентичные разрядные трубки *1* и *16* питаются газом-носителем и исследуемой смесью. Разряды возбуждаются общим генератором. Светящийся газ впускается в конические трубки *2* и *13* с плоскими матовыми окнами *14* и *15*. Синхронный обтюратор *11* поочередно пропускает световые потоки от окон на систему зеркал *9* и *10*.

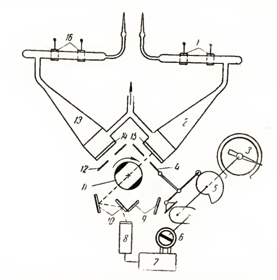


Рис. 3. Схема автоматического хемилюминесцентного датчика с компенсацией по световому потоку

которые направляют свет на фотоумножитель *8*. Последний соединен с входом усилителя *7*, управляющего реверсивным двигателем *6*. Перед окнами *14* и *15* установлены диафрагмы, одна из которых (*12*) служит для ручной коррекции нулевой точки шкалы, другая (*4*) управляется реверсивным двигателем через профильный кулачок *5* и предназначается для компенсации. На валу кулачка *5* находится стрелка-указатель *3*. Световой поток от трубки *13*, питаемой газом-носителем, остается неизменным. Изменение концентрации примеси в исследуемой смеси вызывает изменение светового потока от трубки *2*. Это изменение заставляет

действовать реверсивный двигатель, который через кулачок *5* воздействует на диафрагму *4* в направлении компенсации изменения светового потока от трубки *2*.

Этот прибор был изготовлен и испытан. Дальнейшее совершенствование конструкции встретило затруднения, связанные с отсутствием должной технической базы. Ряд узлов прибора был сконструирован недостаточно целесообразно. Тем не менее испытания дали убедительные результаты. Так, в одном из режимов работы чувствительность к содержанию в воздухе паров органических растворителей (бензол, ацетон, толуол, бензин Б-70) составила менее 1 *мг/л* при отклонении на всю шкалу (100 делений). Время пробега стрелкой всей шкалы — менее 2,5 *сек*. Время начала реагирования не превосходит 1 *сек*. Существенной особенностью является малое собственное потребление исследуемой смеси: 2—10 *л/ч*. Отсюда вытекает интересное свойство приемника: высокая чувствительность к малым абсолютным количествам вещества. Для получения кратковременного устойчивого показания достаточно 10^{-5}—10^{-6} *г* вещества.

РАЗДЕЛ III

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ

Н. М. ТУРКЕЛЬТАУБ, А. А. ЖУХОВИЦКИЙ

Всесоюзный научно-исследовательский геолого-разведочный нефтяной институт

О ВЫБОРЕ ПАРАМЕТРОВ ОПЫТА В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Одним из основных достоинств хроматографического метода анализа в газовой фазе является возможность изменять многие параметры или, что то же самое, факторы опыта.

Эти параметры или факторы могут быть разделены на три группы:

1) параметры, характеризующие разделительную колонку;

2) параметры, характеризующие газ-носитель;

3) параметры, характеризующие детектор и дозатор — важнейшие элементы хроматографической установки.

К первой группе параметров относятся: природа сорбента и растворителя — неподвижной фазы, температура, длина слоя сорбента, сечение колонки, форма колонки, величина зернения сорбента и толщина пленки, характер набивки.

Ко второй группе относятся: природа газа-носителя, его скорость, его давление.

К третьей группе относятся: количество нанесенного на сорбент вещества, способ нанесения, определяющий распределение концентрации в колонке, чувствительность детектора, инерция, стабильность детектора.

Целесообразно также классифицировать различные параметры по характеру их воздействия на степень разделения компонентов смеси. Большинство параметров определяет размывание полосы вещества, т. е. ширину полосы хроматограммы. К таким параметрам относятся: скорость газа-носителя, зернение, характер заполнения колонки, давление, природа газа-носителя, температура колонки, форма колонки и ее сечение. Эти параметры целесообразно назвать кинетическими, поскольку они определяют кинетику процессов размывания полосы. Такие параметры, как природа сорбента, природа и количество растворителя, длина слоя сорбента, температура колонки, определяют расстояние между полосами веществ и могут быть названы статическими.

Возможность выбора большого числа параметров позволяет достигать высокой эффективности хроматографического метода для самых различных систем. Однако большое число параметров создает известные трудности для их правильного выбора.

Целью настоящей работы является теоретическое рассмотрение путей выбора оптимальных значений различных параметров, иллюстрированное экспериментальными данными.

Чтобы охарактеризовать влияние различных параметров на степень эффективности разделения компонентов смеси, необходимо рассмотреть критерии, характеризующие работу хроматографической колонки.

* *
*

Наличие двух групп параметров (факторов). — кинетических и статических, не позволяет ограничиться введением какого-то одного критерия. Действительно, необходимо не только охарактеризовать результаты разделения компонентов смеси на данной колонке, но и показать порознь, какие факторы обусловливают неполноту разделения.

Так как конечным результатом хроматографического опыта является хроматограмма (выходная кривая), то критерий должен строиться лишь на основе ее элементов. Такими элементами являются ширина полосы μ и расстояние между максимумами Δx.

Шириной полосы обычно называют расстояние на выходной кривой, измеренное между точками одного пика (одного максимума), в которых концентрация в l раз или в два раза меньше максимальной. Это расстояние измеряется либо в кубических сантиметрах газа-носителя, либо в сантиметрах длины хроматограммы; Δx измеряется в таких же единицах.

Однако ширина полосы не может непосредственно служить критерием, характеризующим кинетические факторы, а расстояние между полосами — критерием, характеризующим статические факторы.

Действительно, ширина полосы является величиной сложной в том смысле, что она зависит не только от кинетических параметров, но и от статических.

Как известно [1, 2]

$$\mu = 4\tau S \sqrt{\frac{D_{эф} L}{a}}, \qquad (1)$$

где τ — коэффициент Генри;
S — сечение колонки;
L — длина слоя сорбента;
$D_{эф}$ — эффективный коэффициент диффузии;
a — линейная скорость газа-носителя.

Непосредственной характеристикой причины размывания является величина $D_{эф}$. Из уравнения (1) следует

$$\frac{D_{эф}}{a} = \frac{\mu^2}{16 \tau^2 L S^2}.$$

Так как объем удерживания

$$V_g = \tau L S,$$

то

$$\frac{D_{эф}}{a} = \frac{1}{16} L \left(\frac{\mu}{V_g}\right)^2. \qquad (2)$$

Часто в литературе [3] в качестве характеристики эффективности колонки (степени размывания полосы в колонке) пользуются понятием высоты H теоретической тарелки.

В отличие от эффективного коэффициента диффузии $D_{эф}$, понятие теоретической тарелки является некоторой абстракцией. Реальная колонка может быть мысленно заменена совокупностью последовательно соединенных секций (теоретических тарелок). При этом опыты должны проводиться так, чтобы в каждой тарелке имело место равновесие между сорбентом и сорбатом.

Как известно [4], между высотой теоретической тарелки H и $D_{эф}$ существует следующая связь

$$2\,\frac{D_{эф}}{\alpha} = H;$$

поэтому

$$H = \frac{1}{8} L \left(\frac{\mu}{V_g}\right)^2,$$

а число тарелок

$$n = \frac{L}{H} = 8 \left(\frac{V_g}{\mu}\right)^2. \qquad (3)$$

Таким образом, величины H и n и соответствующая им по физическому смыслу величина $\frac{D_{газ}}{\alpha}$, где $D_{газ}$ — коэффициент диффузии в газовой фазе являются критериями кинетических характеристик (совокупности кинетических параметров) колонки. Чем больше значения $\frac{D_{газ}}{\alpha}$ и H и, следовательно, чем больше размывание, тем дальше результаты эксперимента от равновесной хроматографии. Кинетические характеристики просто выявляются из значения отношения μ и V_g.

Эти характеристики могут быть использованы в качестве критериев при выборе рациональных значений кинетических параметров. Однако они совершенно непригодны для того, чтобы характеризовать роль многих важных статических факторов, таких, например, как природа сорбента, поскольку они не учитывают различий сорбируемости компонентов. Следует, кроме того, принять во внимание, что, как это следует из уравнения (3), высота тарелки будет зависеть от природы системы сорбент — компонент. Поэтому влияние изменения параметра на работу колонки должно изучаться на определенной заданной системе.

Для выбора критерия, учитывающего и статические характеристики, целесообразно потребовать, чтобы он определял чистоту фракции при хроматографическом разделении. Так как доля примеси второго компонента в первом является безразмерной величиной, то она должна однозначно определяться безразмерной величиной отношения двух, определяющих разделение компонентов смеси, характеристик Δx и μ.

Таким образом, возникает критерий разделения [5, 6]

$$K_1 = \frac{\Delta x}{\mu_1 + \mu_2}, \qquad (4)$$

где μ_1 и μ_2 — ширины полос разделяемых компонентов.

Критерий K_1 так же, как и ранее рассмотренные критерии, определяется непосредственно на основе выходной кривой опыта.

Задача выбора значений различных параметров сводится к определению экстремумов соответствующих критериев. Для решения этой задачи необходимо знать зависимость критерия от параметров опыта.

Известно, что выражение для высоты теоретической тарелки можно представить в следующей форме

$$H = \frac{2D_{эф}}{\alpha} = A + \frac{B}{\alpha} + M\alpha^{1/2} + C\alpha. \quad (5)$$

Здесь величина A определяет размывание полосы, вызываемое так называемой вихревой диффузией; эта величина приближенно описывается равенством

$$A \approx kd,$$

где k — коэффициент, зависящий от характера упаковки сорбента;
d — диаметр зерна сорбента.

Величина B обусловлена молекулярной диффузией и равна

$$B = \gamma D_{газ},$$

где γ — коэффициент извилистости.
M — связано с внешнедиффузионной массопередачей и приближенно может быть представлено следующим выражением

$$M \approx \alpha^{1/2} \cdot \frac{1}{\varkappa}, \quad (6)$$

где $\varkappa$ — доля свободного сечения.

Величина C связана с внутренней диффузией и имеет вид

$$C = \frac{8\tau}{\pi^2 (1+\tau)^2} \cdot \frac{\delta^2}{D_{эф}}, \quad (7)$$

где δ — толщина слоя растворителя.

Так как

$$\Delta x = \tau SL \frac{\Delta Q}{RT}, \quad (8)$$

где ΔQ — разность теплот адсорбции;
R — газовая постоянная;
T — абсолютная температура колонки,

то

$$K_1 = \frac{\Delta Q}{8RT} \sqrt{\frac{L\alpha}{D_{эф}}}. \quad (9)$$

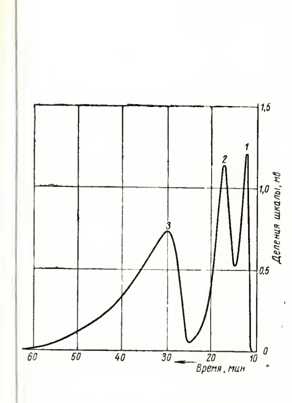
Принято считать, что отдельные максимумы (пики) выходной кривой хроматографического опыта описываются уравнением Гаусса.

* * *

Пользуясь вышеприведенными критериями, рассмотрим отдельные вопросы выбора оптимальных значений параметров опыта в том порядке, в каком с ними сталкивается экспериментатор.

Выбор сорбента

В зависимости от содержания конкретной аналитической задачи следует применять тот или другой вариант хроматографического метода. Так, для анализа смесей, содержащих низкокипящие газы, например, редкие (инертные) и для анализа выхлопных газов следует применять газоадсорбционную хроматографию и в качестве адсорбента — молекулярные сита или уголь (рис. 1).



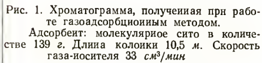


Рис. 1. Хроматограмма, получеииая прн работе газоадсорбциоииым методом.

Адсорбеит: молекуляриое сито в количестве 139 *г*. Длиｉа колоики 10,5 *м*. Скорость газа-иосителя 33 *см*³/*мин*

1 — аргон; *2* — кислород; *3* — азот

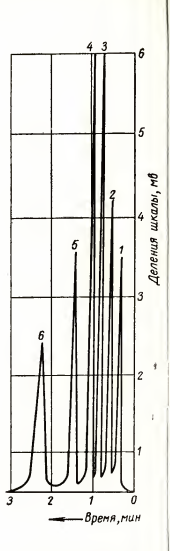


Рис. 2. Хроматограмма, получеииая при работе по методу хроматермографии.

Адсорбент: окись алюминия с добавкой NaOH в количестве 3%; длина колонкн 2 *м*, диаметр 1,5 *мм*; скорость потока воздуха (газа-носителя) 20 *см*³/*мин*; максимальиая температура 100° С.

1 — метан; *2* — этан; *3* — пропан; *4* — бутан; *5* — пентан; *6* — гексан

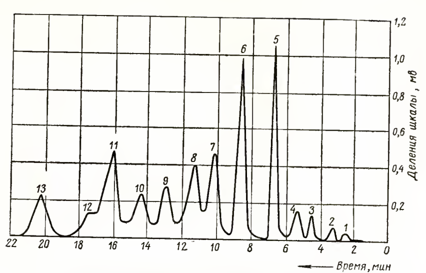


Рис. 3. Хроматограмма, полученная при работе по методу хроматермографии с применением модифицированного сорбента.

Сорбент: апрелевский кирпич с добавкой NaOH в количестве 2% и вазелинового масла в количестве 10%; длина колонки 4 *м*, ее диаметр 5 *мм;* скорость потока воздуха (газа-носителя) 18 *см³/мин*, температура 40°

1 — водород, метан; *2* — этан, этилен; *3* — пропан; *4* — пропилен; *5* — изобутан; *6* — н-бутан; *7* — бутен-1; *8* — изобутилен; *9* — транс-бутен-2; *10* — цис-бутен-2; *11* — изопентан; *12* — 3-метил-бутен-1; *13* — н-пентан

Для анализа смеси веществ, резко отличающихся по своим физико-химическим свойствам, и для анализа примесей целесообразно применять газо-жидкостную распределительную хроматографию; нередко в этих случаях следует использовать также и термический фактор, т. е. применять хроматермографию (рис. 2 и 3).

Для анализа смесей высококипящих жидкостей, мало отличающихся по температурам кипения, следует применять изотермическую газожидкостную хроматографию. Для ускорения анализа и в ряде случаев для анализа мало адсорбирующихся компонентов целесообразно применять температурный импульс или обратную продувку.

Для определения весьма малых концентраций и для ускорения анализа следует применять капиллярную хроматографию (рис. 4).

Как следует из уравнения (8), выбор сорбента играет решающую роль в определении величины Δx. Поэтому главное требование к сорбенту — наибольшая селективность сорбции анализируемых компонентов смеси, проявляющаяся в различии коэффициентов Генри и теплоты сорбции для различных компонентов.

Величина Δx прямо пропорциональна коэффициенту Генри. Отсюда, однако, не следует, что большие значения последнего приводят к лучшему разделению. Как уже указывалось, чистота фракции определяется критерием разделения K_1, а так как коэффициент Генри входит и в выражение для μ, то этот коэффициент сокращается и зависимость K_1 от абсолютного значения коэффициента Генри сводится к влиянию последнего на ширину полосы (рис. 5).

Как следует из уравнения (7), для случая, когда размывание определяется внутренней диффузией, при больших значениях коэффициента Генри (т. е. когда $K_1 \ll 1$), последний, а вместе с ним и ширина полосы уменьшается с адсорбируемостью. Это объясняется тем, что с увеличением значения коэффициента Генри увеличивается градиент концентрации адсорбата в пленке, определяющий скорость внутренней диффузии. Следовательно, при данном коэффициенте диффузии ширина полосы будет

уменьшаться с увеличением растворимости в неподвижной фазе. Однако, если $\tau \ll 1$, то C убывает с уменьшением τ и, следовательно, в этом случае ширина полосы возрастает с ростом растворимости. Отметим, что при внешнедиффузионной кинетике, согласно уравнению (6), для больших значений τ ширина полосы не зависит от τ, а при малых — растет с ростом значения последнего.

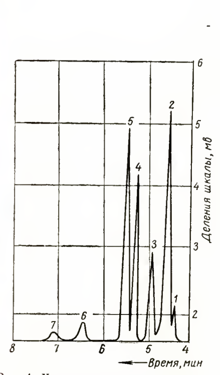


Рис. 4. Хроматограмма, полученная при работе по методу капиллярной хроматографии.

Неподвижная фаза: сквалан, нанесенный на колонку в виде 20%-ного раствора в петролейном эфире. Длина колонки 47 *м*. Скорость газа-носителя 1,72 *см*³/*мин*.

1 — метан; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — изобутан; 5 — н-бутан; 6 — н-пентан; 7 — н-гексан

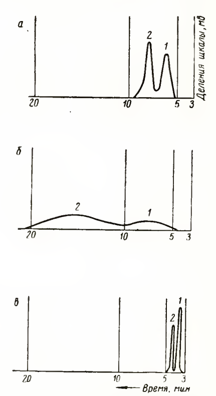


Рис. 5. Влияние коэффициента Генри на ширину полос хроматограммы

1 — изобутан; 2 — н-бутан. Хроматограммы сняты методами *а* — газожидкостной хроматографии (вазелиновое масло на кирпиче); *б* — газоадсорбционной хроматографии (силикагель); *в* — капиллярной хроматографии

Как следует из уравнения (9), селективность сорбции проявляется через величину ΔQ, которая непосредственно не зависит от величины поверхности адсорбента. Поэтому увеличение поверхности, как правило, нецелесообразно, так как приводит лишь к увеличению продолжительности хроматографического опыта. Известное ограничение этой закономерности для плохо сорбирующихся веществ (например, для низкокипящих газов) обусловлено инерционностью детектора. Действительно, если сорбируемость весьма мала, то удерживающие объемы всех компонентов будут малы и Δx по абсолютной величине также будет мала.

Применение практически безынерционного детектора позволит проводить анализ и низкокипящих газов на сорбенте с малой поверхностью.

Теплота сорбции неполярных веществ на неполярных сорбентах (например, активных углях) характеризуется температурами кипения этих веществ. Для гомологического ряда углеводородов теплота сорбции группы CH_2 имеет простой физический смысл.

Полярные вещества сорбируются хуже, чем вещества неполярные с той же температурой кипения, так как дипольное взаимодействие молекул сказывается на температуре кипения, но не используется при сорбции на неполярных сорбентах.

Полярные сорбенты типа силикагеля и алюмогеля обладают специфическим сродством к ненасыщенным химическим связям. В этих случаях имеет место селективная неактивированная (скорость сорбции не зависит от температуры) химическая сорбция. Поэтому на таких сорбентах ΔQ велика, например, при сорбции предельного и непредельного углеводородов с одинаковыми числами атомов углерода. К сорбентам с сильными полярными свойствами относятся так называемые молекулярные сита (алюмосиликаты, сохраняющие свои кристаллические решетки после дегидратации). Благодаря высокой полярности, высокой микропористости и указанному неактивированному химическому взаимодействию на этих сорбентах хорошо разделяются низкокипящие газы при комнатной и повышенной температурах. Характерно, что окись углерода имеет значительно больший удерживающий объем, чем метан. Благодаря тому, что сорбционные ячейки молекулярных сит имеют постоянную геометрическую форму, на таких сорбентах полностью разделяются нормальные и изосоединения. Благодаря ограниченным размерам сорбционных ячеек на молекулярных ситах проявляется эффект микропористости, и поэтому, например, молекулы бензола на ситах 4А и 5А не сорбируются.

Закономерности статики газожидкостной хроматографии аналогичны закономерностям газоадсорбционной.

На неполярном растворителе растворимость для неполярных веществ определяется температурой кипения. Поэтому для разделения гомологических рядов целесообразно использовать такие растворители, как сквалан, вазелиновое масло, силиконовое масло и т. д.

Для разделения полярных веществ, имеющих близкие температуры кипения, но отличающихся по полярности или по числу ненасыщенных связей, целесообразно использовать такие растворители, как β, β' — оксидипропионитрил, дифенилформамид, трикрезилфосфат, этиленгликоль, динонилфталат и др.

При взаимодействии растворенного вещества с растворителем большую роль играет комплексообразование, обусловленное водородной связью, акцепторно-донорной связью и др. Примером может служить разделение изомеров бутиленов при применении насыщенного раствора азотнокислого серебра в этиленгликоле.

При разделении изо- и нормальных соединений существенную роль играет стерический фактор, т. е. условия, определяющие упаковку молекул.

Влияние длины слоя сорбента

Вследствие того что расстояние между полосами уравнения (8) пропорционально длине слоя сорбента L, а ширина полосы — корню квадратному из этой длины, критерий разделения K_1 растет пропорционально корню квадратному из длины слоя. Поэтому, увеличивая длину слоя, можно в принципе на данном сорбенте разделить любую смесь. Однако увеличение длины лимитируется сопротивлением слоя, трудностью заполнения и чувствительностью детектора. Одной из причин ус-

пеха капиллярной хроматографии как раз и является то, что в ней обеспечиваются условия для применения больших длин слоя (свыше километра). Эти закономерности иллюстрируются табл. 1. Из нее видно, что величина $K_1 : \sqrt{L}$ остается постоянной при изменении длины слоя сорбента, как это и следует из уравнения (9).

Таблица 1

Влияние длины слоя сорбента на разделение смесей метан-этан, гексан-гептан и циклогексан-гептан

Наименование смеси	L, *см*	Δx, *см*	$K_1 : \sqrt{L}$
Сорбент: силикагель марки ШСК; $\alpha=240$ *см/мин*; $S=0{,}125$ *см*^{2}; $t=20°$ C			
Метан-этан	320	100	2,0
То же	640	240	2,0
»	960	420	2,1
Сорбент: диатомит + вазелиновое масло; $\alpha=127$ *см/мин*; $S=0{,}125$ *см*^{2}; $t=20°$ C			
Гексан-гептан	35	4013	0,34
То же	70	6660	0,36
Циклогексан-гептан	20	1433	0,19
То же	70	3949	0,18

Пусть отношение взятых для анализа количеств этих веществ равно r. Если значения величины C уравнения (7) для компонентов бинарной смеси (последнюю берем для простоты) близки, то отношение концентраций $_m$ в максимумах пиков также будет равняться r.

Если $r = 1$, то условие разделения, выраженное минимально необходимым числом теоретических тарелок, напишется так

$$n \gg \frac{2(m+1)^2}{(m-1)^2}.$$

Здесь n — число тарелок, а m — отношение $\frac{\tau_1}{\tau_2}$, где индексы 1 и 2 обозначают первый и второй компоненты смеси.

Если r отлично от единицы, то ширину первого компонента, взятого в бóльшем количестве, следует измерять не при концентрации $\frac{c_{m_1}}{e}$, соответствующей максимуму пика первого компонента, а при концентрации $\frac{c_{m_2}}{e}$, соответствующей максимуму пика второго компонента (e — основание натуральных логарифмов). Тогда

$$\mu_2 = 4\tau_2 S \sqrt{\frac{DL}{\alpha}};$$

$$\mu_1 = 4\tau_1 S \sqrt{\frac{DL}{\alpha} \ln \cdot \frac{c_{m_1} \cdot e}{c_{m_2}}} = 4\tau_1 S \sqrt{\frac{DL}{\alpha}(1 + \ln r)}.$$

Как известно [2],

$$\Delta x = \tau_2 LS\left(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1\right),$$

поэтому

$$S\tau_2 L\left(\frac{\tau_1}{\tau_2} - 1\right) > 2\tau_2 S\sqrt{\frac{DL}{\alpha}} + 2\tau_1 S\sqrt{\frac{DL}{\alpha}(1 + \ln r)}.$$

После простых преобразований получим

$$n > \frac{2\left[1 + m\sqrt{1 + \ln r}\right]^2}{(m-1)^2}.$$

Эта формула отличается от обычной [3] учетом коэффициента r. Имеет существенное практическое значение то обстоятельство, что увеличение r приводит к необходимости увеличения длины слоя сорбента.

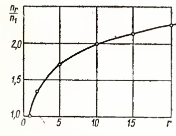


Рис. 6. Зависимость $n_r:n_1$ от r

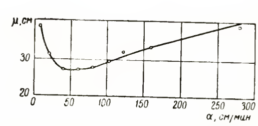


Рис. 7. Зависимость ширины полосы μ от линейной скорости α газа-носителя для газо-адсорбционной хроматографии

На рис. 6 дана зависимость $\frac{n_r}{n_1}$ от r при m, близком к единице. Здесь n_r — необходимое число тарелок для разделения компонентов, соотношение между количествами которых равно r; n_1 — то же самое при $r = 1$.

Мы видим, что увеличение r приводит к резкому возрастанию $\frac{n_r}{n_1}$, когда r меняется от 1 до 10. $\frac{n_r}{n_1}$ при этом меняется почти в два раза.

Влияние скорости газа-носителя

Расстояние между максимумами на выходной кривой не зависит от скорости газа-носителя. Зависимость ширины полосы от скорости, как это следует из уравнения (5), характеризуется минимумом. При очень малых скоростях (область продольной диффузии) ширина полосы уменьшается со скоростью; в области вихревой диффузии она не зависит от скорости, а в кинетической области и в области динамической диффузии растет со скоростью.

На рис. 7 изображена типичная кривая зависимости $\mu = f(\alpha)$ для адсорбционной хроматографии *. При распределительной хроматографии получается аналогичная кривая. Так как при распределительной хроматографии существенное значение имеет внутренняя диффузия, а

* Как было указано выше, величина μ измеряется либо в кубических сантиметрах объема газа-носителя, либо в сантиметрах длины хроматограммы, соответствующих данному пику. На рис. 7 μ выражено в сантиметрах.

при адсорбционной — внешняя массопередача, то правая ветвь кривой $\mu = f(\alpha)$ растет при распределительной хроматографии быстрее, чем при адсорбционной, которой отвечает рис. 7.

Для достижения наибольшего разделения следует выбрать скорость α, отвечающую минимуму кривой $\mu = f(\alpha)$. Однако для ускорения анализа часто, без существенного ухудшения разделения, используют большие скорости. Так, при капиллярной хроматографии вообще еще не достигнут минимум, и при всех исследованных скоростях ширина полосы растет со скоростью.

Одной из причин плохого разделения при наличии значительного градиента давления является то, что скорость существенно меняется по длине, и лишь в малой части слоя можно иметь оптимальную скорость потока.

Влияние давления

Изменение давления не должно сказываться на величине удерживающего объема, так как $V_{д} = \tau LS$, но ширина полосы должна меняться с давлением, так как меняются свойства газа-носителя.

При малых скоростях, где контролирующим процессом является продольная диффузия, ширина полосы должна уменьшаться с ростом давления. В области вихревой диффузии и внутренней массопередачи ширина полосы не должна зависеть от давления. Если процесс определяется скоростью внешнедиффузионной массопередачи, ширина полосы должна увеличиваться с ростом давления.

На рис. 8. дана зависимость μ от скорости газа-носителя для разных давлений (от 100 до 400 *мм* рт. ст.) для гептана, измеренная на хроматографе английской фирмы «Гриффин».

Из этого следует, что при малых скоростях величина μ существенно падает с давлением, а при больших скоростях величина μ с изменением давления меняется мало.

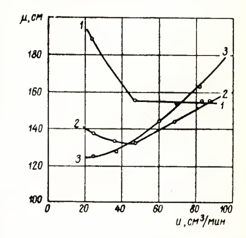


Рис. 8. Зависимость ширины полосы μ от объемной скорости u газа-носителя для гептана, измеренная на хроматографе английской фирмы «Гриффин» при различных давлениях газа-носителя

1 — 100 *мм* рт. ст.; 2 — 200 *мм* рт. ст.; 3 — 400 *мм* рт. ст.

Влияние природы газа-носителя

Природа газа-носителя может сказаться на величинах Δx и μ и на работе детектора.

Этот фактор влияет на Δx лишь при адсорбционной хроматографии и зависит от газодинамических условий опыта. В области молекулярной продольной диффузии понижение коэффициента продольной диффузии $D_{газ}$ может быть достигнуто повышением молекулярного веса газа-носителя. Замена двуокиси углерода водородом приводит к увеличению коэффициента диффузии в 4,5 раза и, следовательно, к увеличению ширины полосы больше чем в два раза. В области вихревой диффузии и массо-

передачи, определяемой внутридиффузионной кинетикой, ширина полосы не зависит от природы газа-носителя. При внешней массопередаче эта зависимость выражена слабо.

При капиллярной хроматографии существенную роль для размывания полосы играет так называемая динамическая диффузия. Из-за величин параболического распределения скоростей по диаметру поперечного сечения трубки, струи газа-носителя в центре сечения трубки двигаются быстрее по сравнению со струями, прилегающими к стенкам. В результате происходит специфическое размывание, которое уменьшается с ростом коэффициента диффузии. Это приводит к следующему слагаемому в эффективном коэффициенте диффузии

$$D'_{эф} = \frac{\alpha^2 d^2}{D_{газ}}.$$

Влияние формы трубки

Вопрос целесообразного использования объема адсорбента сводится к выбору оптимальной формы трубки. Наиболее простая задача этого типа заключается в выборе оптимального отношения длины слоя к сечению. Следует отметить, что при равновесной хроматографии при постоянной объемной скорости эффект зависит только от объема слоя. Это наблюдается также и в том случае, когда размывание полосы определяется лишь одной внутренней диффузией.

Роль формы трубки является следствием зависимости критерия разделения K_1 от сечения слоя при постоянном объеме сорбента и постоянной объемной скорости. Действительно, уравнение (9) принимая во внимание, что

$$L = \frac{V_{сл}}{S} \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{u}{S}$$

(где S — сечение колонки, $V_{сл}$ — объем слоя сорбента, *см*^{3}, u — объемная скорость *см*^{3}/*мин*), можно написать в следующей форме

$$K_1 \equiv \frac{1}{S}\sqrt{\frac{1}{D_{эф}}}.$$

Мы видим, что зависимость K_1 от сечения трубки при постоянном объеме сорбента и постоянной объемной скорости определяется газодинамическими условиями протекания хроматографического опыта.

При малых скоростях в области молекулярной диффузии

$$D_{эф} \neq f(\alpha) \quad \text{и} \quad K_1 \equiv \frac{1}{S}.$$

В области вихревой диффузии

$$D_{эф} \equiv \alpha \quad \text{и} \quad K_1 \equiv \frac{1}{\sqrt{S}}.$$

В области внешней диффузии

$$D_{эф} \equiv \alpha^{3/2} \quad \text{и} \quad K_1 = \frac{1}{\sqrt{S}}.$$

Наконец, при внутренней диффузии

$$D_{эф} = \alpha^2 \text{ и } K_1 \neq f(s)$$

Таким образом, влияние формы должно проявляться при малых скоростях и исчезать при больших.

В проведенном анализе не учитывался так называемый стеночный эффект. Вблизи стенки колонки сопротивление потоку меньше и, следовательно, линейная скорость больше, чем ее среднее значение.

Влияние зернения сорбента

Удерживающий объем, казалось бы, не должен зависеть от зернения. Однако в действительности это не так, потому что при адсорбционной хроматографии адсорбционная емкость может зависеть от величины зерен, а при газо-жидкостной хроматографии увеличение внешней поверхности, обусловленное уменьшением зернения, приводит к тому, что большая часть неподвижной фазы делается «доступной», и удерживающий объем растет. Зависимость ширины полосы от зернения должна быть различной для различных газодинамических областей в соответствии с уравненисм (5).

При очень малых скоростях ширина полосы не зависит от зернения (область молекулярной диффузии); в области вихревой диффузии ширина полосы меняется с зернением по закону $\mu \equiv d^{1/2}$, в области внешней диффузии — по закону $\mu \equiv \sqrt[4]{d^3}$ и в области внутренней и динамической диффузии — по закону $\mu \equiv d$.

На рис. 9 изображена в двойных логарифмических координатах зависимость ширины полосы μ от зернения d при разных скоростях α (определена на силикагеле).

Как видно, зависимость μ от зернения растет со скоростью в соответствии с проведенным выше анализом вопроса. Большое значение имеет равномерность зернения, так как она определяет равномерность распределения неподвижной фазы и условия получения вихревой диффузии.

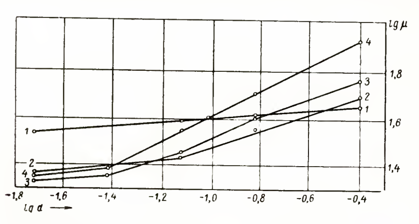


Рис. 9. Ширина полосы μ хроматограммы в функции зернения сорбента (силикагель) при различных линейных скоростях газа-носителя

1 — 8 см/мин; 2 — 40 см/мин; 3 — 80 см/мин; 4 — 280 см/мин.

Влияние количества наносимого вещества и характеристик дозатора и детектора

Рассматриваемый ниже комплекс вопросов имеет большое значение для правильного проведения хроматографического опыта.

В зависимости от природы разделяемой смеси и характеристики детектора, которым располагает исследователь, он должен выбрать (при прочих заданных условиях) количество наносимого вещества и решить вопрос о типе дозатора.

Целесообразно рассмотреть эту группу вопросов сначала для слоя сорбента большой длины, когда ширина полосы и расстояние между максимумами не зависят от количества нанесенного вещества.

Величина μ не будет зависеть от объема нанесенной смеси V_0, отвечающего начальной ширине полосы, если

$$V_0 \ll \mu \text{ или } V_0 \ll 4\tau \sqrt{\frac{D_{эф}L}{\alpha}}.$$

После простых преобразований получим

$$V_0 \ll \frac{V_g}{\sqrt{n}}.$$

Кейлеманс в своей монографии [3] устанавливает уточненное требование

$$V_0 = 0{,}02 \frac{V_g}{\sqrt{n}}. \tag{10}$$

Если для газо-жидкостной хроматографии обычно

$$V_g = SL\tau \approx 10 \text{ } см^3 (S \approx 0{,}2 \text{ } см^2, \text{ } L = 10^3 \text{ } см, \text{ } \tau \approx 5)$$

и при
$$H = 0{,}1 \text{ } см \quad V_0 \approx 10^{-1} \text{ } см^3,$$

то для капиллярной хроматографии расчет приводит к значению $V_0 \approx$ $\approx 10^{-4}$ $см^2$. Из этого следует, что, в основном, из-за малости величины τ, при капиллярной хроматографии наносится в тысячу раз меньшее количество образца, чем при газо-жидкостной.

Если требование уравнения (10) соблюдено, то, из-за независимости величин μ, Δx и, следовательно, K_1 от количества нанесенного вещества g, значение последней величины вообще не существенно. Однако при очень малых значениях величины g концентрация компонента, соответствующая максимуму выходной кривой, может оказаться меньше порога чувствительности детектора, что ограничивает допустимое уменьшение величины g.

Условия этого ограничения могут быть записаны исходя из того, что форма выходной кривой описывается уравнением

$$c = c_{макс} \cdot e^{-\frac{x^2 \alpha}{4D_{эф}L}},$$

где концентрация, соответствующая максимуму пика

$$c_{\text{макс}} = \frac{g}{\tau\sqrt{\frac{4DL}{\alpha}}},$$

а количество нанесенного вещества $g = V_0 = c_0$.

Если обозначить через c_r минимальную концентрацию, регистрируемую с необходимой точностью детектором, то упомянутое ограничение уменьшения g запишется неравенством

$$\frac{g}{2\tau\sqrt{\frac{\pi DL}{\alpha}}} \gg c_r$$

или

$$g \gg 2c_r\tau\sqrt{\frac{\pi DL}{\alpha}}.$$

После преобразований получим

$$g \gg \frac{\tau L c_r}{\sqrt{n}}\sqrt{2\pi}.$$

Рассмотрим два типичных примера.

Для газо-жидкостной хроматографии в качестве детектора обычно применяют газоанализатор по теплопроводности. В этом случае можно принять $c_r = 0{,}001$ $см^3/см^3$, $L \approx 10^3 см$ и $\tau \approx 5$. Тогда

$$g \gg 10^{-1}\ см^3/см^2.$$

Для капиллярной хроматографии применяют высокочувствительные детекторы (ионизационные и пламенно-ионизационные). В этом случае

$$c_r \approx 10^{-8}\ см^3/см^3,\quad L \approx 5\cdot 10^3;\quad n \approx 10^5 \text{ и } g \gg 10^{-7}\ см^3/см^2.$$

Таким образом, чувствительность детектора определяет минимальное допустимое количество наносимого вещества.

Инерция детектора ставит особые требования к длине колонки. Пусть эта инерция характеризуется объемом $V_{\text{ин}}$. Тогда разделение будет зарегистрировано лишь в том случае, если

$$\Delta x \cdot S \gg V_{\text{ин}}.$$

Пусть

$$LS = V_{\text{адс}},$$

где $V_{\text{адс}}$ — объем адсорбента и $\Delta x = L\tau_2 \cdot S(m-1)$.

Тогда

$$V_{\text{адс}} > \frac{V_{\text{ин}}}{(m-1)\tau}.$$

Если это условие не выполнено, то разделение не будет иметь место при любой селективности (рис. 10).

Если количество нанесенного вещества больше, чем это отвечает условию уравнения (10), то μ зависит от g и величины K_1 и чистота фракции также зависит от g.

Если объем нанесенного вещества V_0 значительно больше описываемого формулой (10), то

$$\mu = c_0 V_0.$$

Тогда условие разделения запишется:

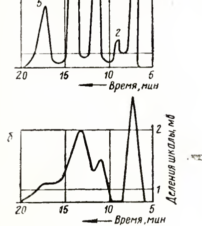
$$V_0 c_0 \ll \Delta x. \qquad (11)$$

Часто разделение ухудшается из-за невыполнения этого условия.

В качестве иллюстрации (рис. 11) приведем зависимость числа n теоретических тарелок от объема нанесенного бутана — V_0 (при этом g было постоянным).

Существенно, что при больших g точка половинной концентрации не движется внутри полосы. Поэтому уравнение (11) дает приближенное решение и в этом случае.

Для нанесения необходимого количества пробы применяются ручные и автоматические дозаторы. Для оценки их качества существенно, что в объем пробы фактически входит объем вредного пространства дозатора. При нанесении вещества в жидком состоянии большое значение для результатов опыта имеет температура, определяющая скорость испарения.



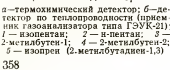


Рис. 10. Зависимость разделительной способности от инерционности детектора:

а—термохимический детектор; б—детектор по теплопроводности (приемник газоанализатора типа ГЭУК-21): 1 — изопентан; 2 — н-пентан; 3 — 2-метилбутен-1; 4 — 2-метилбутен-2; 5 — изопрен (2-метилбутадиен-1,3)

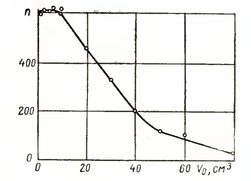


Рис. 11. Зависимость числа n теоретических тарелок от объема V_0 нанесенного бутана при постоянном значении величины g

Влияние температуры

Термический фактор позволяет в широком интервале варьировать сорбционные характеристики. Существенно, что он позволяет изменять сорбционные свойства со временем: это обстоятельство может быть использовано для концентрирования вещества. Ограничимся здесь рассмотрением роли температуры лишь в изотермическом проявительном хроматографическом анализе.

Из уравнения (9) следует, что критерий разделения K_1 при адсорбционной хроматографии убывает с температурой, так как: для молекулярной диффузии $D_{эф} \approx \sqrt{T}$; для вихревой диффузии и внутридиффузионной массопередачи $D_{эф} \neq f(T)$; для внешнедиффузионной массопередачи $D_{эф} \approx \sqrt[4]{T}$, а $\Delta x \approx \frac{1}{T}$. Ухудшение разделения с повышением температуры объясняется сближением значений сорбционных коэффициентов различных компонентов.

В газо-жидкостной хроматографии этот эффект несколько ослабляется, так как коэффициент внутренней диффузии возрастает с температурой. При малых значениях коэффициента Генри τ, величина c, согласно уравнению (7), будет убывать с температурой. Как видно из этого уравнения, при больших значениях коэффициента Генри размывание полосы может возрастать с температурой, так как уменьшение τ с температурой будет преобладать над возрастанием с температурой коэффициента внутренней диффузии. Табл. 2 иллюстрирует сказанное.

Таблица 2

Влияние температуры на разделение компонентов при газо-жидкостной распределительной хроматографии

	$t=4°C$				$t=20°C$				$t=40°C$				$t=60°C$			
	τ	μ, см	Δx, см	K_1	τ	μ, см	Δx, см	K_1	τ	μ, см	Δx, см	K_1	τ	μ, см	Δx, см	K_1
Изобутилен	4,023	230,3	569	1,40	2,50	141			1,54	96,6			0,843	66,50		
Изопентан	7,867	396,4	3053	4,80	4,34	246	1539	3,90	2,43	141,0	862	3,68	1,443	71,45	509	3,68
Пентан	10,870	567,8	2400	3,49	5,87	322	1277	2,12	3,18	191,5	594	1,78	1,800	92,50	329	2,00

Из всего вышеприведенного следует, что рациональный выбор значений параметров конкретного хроматографического опыта обусловливает существенное улучшение разделения компонентов системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Туркельтауб, А. А. Жуховицкий. «Заводская лаборатория». 1957. № 9. С. 1023.
2. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб. «Успехи химии». 26 (1957) 9. С. 992.
3. А. Кейлеманс. Хроматография газов.— Иностранная литература. М. 1959.
4. А. А. Жуховицкий. «Успехи химии». 28 (1959) 10. С. 1201.
5. E. Glueckauf. „Trans. Faraday Soc.". 51 (1955). 1. С. 34.
6. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб. Сб. «Хроматография, ее теория и применение».— Изд. АН СССР. М. 1960. С. 253.
7. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб. «Успехи химии» 25 (1956) 7. С. 859.

А. А. ДАЦКЕВИЧ

Всесоюзный научно-исследовательский проектно-конструкторский институт

ХРОМАТЕРМОГРАФИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Комплексной автоматизации нефтяной и газовой промышленности ВНИИКАНЕФТЕГАЗ уже в течение нескольких лет на основе методики хроматермографического анализа газов, паров и летучих веществ, разрабатываемых газовой лабораторией Всесоюзного научно-исследовательского геологического нефтяного института (ВНИГНИ), ведет разработку хроматермографических анализаторов для различных отраслей нефтяной и газовой промышленности.

В разработке приборов, изготовлении их образцов и опытных партий, оказании технической помощи приборостроительным заводам в освоении серийного производства и в оказании технической помощи потребителям участвуют также и филиалы Института в городах Грозном и Октябрьске.

В нефтяной, газовой, нефтехимической и химической отраслях промышленности хроматографические газоанализаторы могут применяться:

а) как аналитические приборы контроля качества сырья и продукции для работы в потоке, в системах автоматического регулирования технологическими процессами;

б) как экспресс-анализаторы для работы на производстве в потоке или в лабораториях для оперативного контроля производства;

в) как исследовательские приборы в центральных заводских лабораториях и в различных исследовательских учреждениях (в том числе геологоразведочного, геохимического и промыслового профиля).

В условиях нефтяной и газовой промышленности обычно приходится иметь дело с анализами смесей газов и паров, сильно отличающихся по своим физико-химическим свойствам. Типичными анализами такого рода являются:

анализ природных нефтяных газов, содержащих водород и все предельные углеводороды и их изосоединения до гептана включительно;

анализ газов крекинга и пиролиза, содержащих водород и смесь предельных и непредельных углеводородов и их изосоединений с заметной примесью тяжелых углеводородов до C_5—C_6;

определение тяжелых примесей в целевом продукте, часто в присутствии значительного и изменяющегося количества легких примесей —

например, определение суммы C_4 в пропанпропиленовой фракции определение микропримесей пропилена и ацетилена в этилене и т. д.

определение потерь целевых продуктов за счет содержания их в нижнем продукте ректификационных колонн — например, определение примеси фракции C_3 в нижнем продукте пропановой колонны;

определение примеси гелия — аргона в природных нефтяных газах;

определение загрязнений различного характера — например, определение микропримеси водорода в чистом гелии.

Как правило, особенно при автоматическом регулировании и при оперативном контроле производств, нет нужды в определении полного углеводородного состава продукта. Необходимо и достаточно контролировать содержание одного или немногих веществ, критичных для данного процесса. Применение для указанных целей большинства анализаторов других видов (рефрактомеров, инфракрасных анализаторов, масс-спектрометров) по меньшей мере сильно осложняется расшифровкой данных анализаторов, а нередко вообще оказывается невозможным. Трудности встречаются и в таких случаях применения изотермических хроматографов, как например:

количественное определение легких примесей с последующим быстрым выделением основного тяжелого продукта;

анализ резко отличающихся смесей без переналадки приборов;

анализ тяжелых микропримесей, когда из-за отсутствия эффекта обогащения чувствительность оказывается недостаточной.

Эти и подобные обстоятельства ограничивают применение изотермического хроматографа для контроля и автоматического регулирования нефте- и газоперерабатывающих установок. Поэтому, по мнению ВНИИКАНЕФТЕГАЗа и ВНИГНИ, наиболее целесообразной схемой анализаторов для нефтяной и газовой промышленности является схема хроматермографа, т. е. хроматографа, снабженного системой автоматического программирования температуры колонки во время анализа. Применение системы программирования температуры обеспечивает:

возможность количественного определения легких примесей с последующим быстрым удалением основного тяжелого продукта за счет разогрева колонки в конце цикла анализа;

возможность повышения чувствительности прибора к тяжелым примесям за счет эффекта термического обогащения (посадка пробы при низкой температуре и выделение примесей при высокой температуре);

возможность анализа смесей веществ, резко отличающихся по своим свойствам, за один прием без переналадки прибора, что облегчает, в частности, возможность работы с переключающим устройством, когда для контроля производства в различных точках установки применяется один прибор, поочередно подсоединяемый к этим точкам.

В течение 1957—1959 гг. ВНИИКАНЕФТЕГАЗом были разработаны четыре модели хроматермографов для анализа различных газообразных смесей. В 1957 г. был разработан универсальный автоматический хроматермограф типа ХТ-2М; его серийное производство освоено заводом «Моснефтекип». В 1958—1959 гг. были разработаны: хроматермограф типа ХТГ-3 для геохимических исследований, лабораторный хроматермограф универсального типа ХТЛ-3 и промышленный хроматермограф типа ХТП-3 для работы в системах автоматического контроля и регулирования.

АВТОМАТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ХРОМАТЕРМОГРАФ ТИПА ХТ-2М

Хроматермографический анализатор представляет собой агрегат или, точнее, многоблочный прибор, состоящий из ряда связанных между собой блоков (приборов), в числе которых собственно газоанализатор (газовый детектор) является, как правило, не самым сложным.

На рис. 1 приведена функциональная блок-схема хроматермографа типа ХТ-2М применительно к выполнению анализов в лаборатории. Анализируемый газообразный продукт поступает в дозатор *2*, давление продукта в емкости дозатора контролируется с помощью маностата *1*, через который избыток продукта сбрасывается в канализацию. По команде управляющего устройства *5* определенная доза продукта отбирается и подается в поток газа-носителя, который переносит ее на вход колонки *3*. Двигаясь через слой адсорбента, которым заполнена колонка, доза продукта разделяется на индивидуальные компоненты, поступающие в рабочую камеру газового детектора *6* в последовательности, определяемой их физико-химическими свойствами и свойствами адсорбента. По ходу анализа управляющее устройство *5* воздействует на терморегулятор *4*, который соответствующим образом изменяет температуру колонки *3*. При поступлении индивидуальных компонентов в газовый детектор *6*, на его выходе возникает электрическое напряжение, пропорциональное концентрации данного вещества в потоке газа-носителя. Эти напряжения регистрируются автоматическим компенсатором *7*, пишущим на ленте хроматограмму, состоящую из последовательности пиков, каждый из которых соответствует определенному компоненту анализируемой смеси.

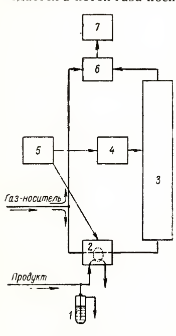


Рис. 1. Блок-схема хроматермографа ХТ-2М

В хроматермографе типа ХТ-2М разделительная колонка представляет собой трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 4 *мм* и длиной 3 *м*; применяется также латунная трубка такой же длины с внутренним диаметром 2 *мм*. В качестве адсорбента применяется обработанный щелочью алюмогель, силикагель или диатомитовый кирпич с соответствующей пропиткой.

Нагрев трубки осуществляется пропусканием через нее электрического тока от понижающего трансформатора, что позволяет за 2—3 *мин* поднять температуру трубки от комнатной до 200° С. Охлаждение трубки производится вентилятором, который охлаждает трубку от 200° С до комнатной температуры за 1,5—2 *мин*. Включение тока нагрева или вентилятора осуществляется автоматически командным аппаратом КЭП-12У. Температура трубки измеряется поверхностной термопарой.

В приборе применен клапанный дозатор с пневматическим управлением типа Д-10. В этом дозаторе могут осуществляться две схемы подачи дозы: для доз объемом от 0,1—0,2 $мм^3$ до 5—10 $см^3$ — схема с проточной дозой (рис. 2, *а*) и для доз объемом от 5—10 до 100—200 $см^3$ — схема с дозой вытеснения (рис. 2,*б*).

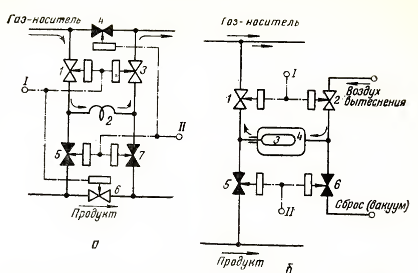


Рис. 2. Функциональные схемы клапанного дозатора с пневматическим управлением типа Д-10

а — схема с проточной дозой; *б* — схема с дозой вытеснения

В схеме рис. 2,*а* подача дозы осуществляется переключением двух групп пневматических клапанов. Если клапаны *4, 5* и *7* открыты, а клапаны *1, 3* и *6* закрыты, через емкость дозы *2* проходит поток продукта, а газ-носитель проходит через клапан *6*. Если же клапаны *1, 3* и *6* открыты, а *4, 5* и *7* закрыты, то через дозу *2* проходит газ-носитель. Таким образом, путем переключения клапанов объем продукта, заключенный в емкости дозы *2*, переводится в поток газа-носителя и подается на анализ.

В схеме рис. 2,*б* проба в поток газа-носителя поступает через клапан *1* за счет вытеснения ее из емкости *3* (полиэтиленовый мешочек, цилиндр со свободным поршнем и т. п.) воздухом, поступающим во внешний объем *4* через клапан *2*. Набор дозы осуществляется при закрытых клапанах *1* и *2* и открытых клапанах *5* и *6* за счет избыточного давления продукта.

В хроматермографе ХТ-2М применен газовый детектор Г-4 термохимического типа. Активными элементами детектора служат две нити из поверхностно-активной платины, которые составляют два плеча моста Уитстона. Эти плечевые элементы нагреты током до температуры порядка 600° С и включены в пневматическую схему прибора так, что одна нить находится в потоке газа-носителя, выходящего из колонки, а другая — в потоке чистого газа-носителя. При выделении из колонки горючих компонентов на активной поверхности платиновой нити происходит их каталитическое окисление (но не горение), и за счет этого температура нити и ее сопротивление изменяются, в диагонали мостовой схемы возникает соответствующее неуравновешенное напряжение, которое и регистрируется самопишущим компенсатором.

Достоинством этого детектора является его высокая чувствительность, которая примерно равна чувствительности пламенно-температурного детектора (термопарного детектора Скотта). Начиная со второй половины 1960 г., предполагается комплектовать хроматермографы ХТ-2М более совершенными термохимическими детекторами типа Г-8 или (по особому заказу) термокондуктометрическими детекторами типа Г-7 с вольфрамовыми нитями и камерой полудиффузионного типа объемом около 0,8 *см*³.

ХРОМАТЕРМОГРАФ ДЛЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТИПА ХТГ-3

Хроматермограф ХТГ-3 содержит три разделительные колонки со своими детекторами, регистраторами и дозаторами. Функциональная блок-схема прибора обеспечивает согласованное действие всех этих элементов, что позволяет осуществить весьма эффективные методики анализа со значительным использованием явления обогащения как тяжелых, так и легких микропримесей, которые при геохимических работах обычно являются объектом исследования.

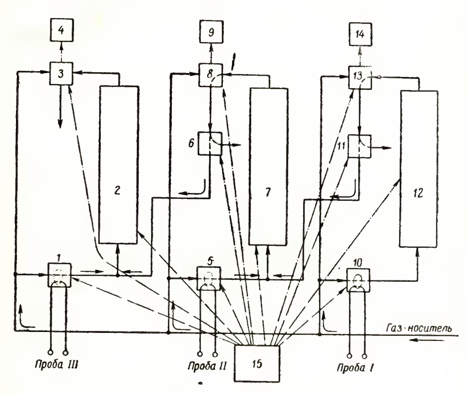


Рис. 3. Блок-схема хроматермографа ХТГ-3

Функциональная схема прибора приведена на рис. 3.

При последовательной работе колонок проба подается в колонку *12* через дозатор *10*, по выходе из колонки проба отмечается детектором *13* и регистратором *14*, а затем через кран *11* поступает в колонку *7* с детектором *8* и регистратором *9* и далее через кран *6* в колонку *2* с детектором *3* и регистратором *4*. Управление работой кранов *6* и *11*, дозаторов *1*, *5* и *10* и нагревом колонок *2*, *7* и *12* осуществляется автоматически с помощью командного аппарата *15*. Переключение кранов *6* и *11* позволяет в процессе анализа перейти от последовательной работы колонок к параллельной, что обеспечивает необходимую гибкость анализа.

Хроматермограф ХТГ-3 собирается в основном из тех же узлов, что и хроматермограф ХТ-2М.

Новым узлом прибора является дозатор Д-11, в котором объединены клапанный дозатор Д-10 и кран (поз. *6* и *11* на рис. 3) включения колонок. Схема дозатора Д-11 применительно к работе с проточной дозой, приведена на рис. 4 (так же, как и в дозаторе Д-10, может применяться и схема с дозой вытеснения).

Как видно из схемы, когда клапаны *1* и *3* закрыты, а клапан *2* открыт, осуществляется прямое соединение выхода колонки № 1 со входом колонки № 2, а вся схема дозатора отключается. Наоборот, когда клапаны *1* и *3* открыты, а клапан *2* закрыт, осуществляется независимая работа колонок, при этом регулируемые дроссели *4* и *5* служат для компенсации изменения сопротивления пневматического тракта.

Хроматермограф ХТГ-3 укомплектовывается термохимическими детекторами типа Г-8 и термокондуктометрическими детекторами типа Г-7.

В настоящее время закончено изготовление опытной партии приборов ХТГ-3. После их испытания они будут переданы в серийное производство.

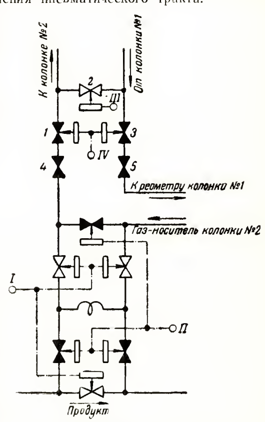


Рис. 4. Функциональная схема клапанного дозатора с пневматическим управлением типа Д-11

ЛАБОРАТОРНЫЙ ХРОМАТЕРМОГРАФ УНИВЕРСАЛЬНОГО ТИПА ХТЛ-3

Хроматермограф типа ХТЛ-3 предназначен для анализа газообразных смесей в заводских лабораториях нефте- и газоперерабатывающих заводов и в исследовательских учреждениях. Ввиду этого, при его разработке особое внимание было уделено обеспечению повышения разделительной способности прибора. Это достигается следующими средствами:

1. В приборе применены весьма чувствительные детекторы Г-8 термохимического типа, что позволяет применить колонки малого диаметра (2 *мм*) с высокой разделительной способностью.

2. В приборе имеются две разделительные колонки с независимым регулированием температуры, соединенные последовательно. Применение в этих колонках различных адсорбентов позволяет применить весьма эффективные методики разделения, разработанные в газовой лаборатории ВНИГНИ.

3. Применение теплового поля с обратным градиентом температуры (выходной конец трубки нагрет сильнее входного) позволяет получить лучшее разделение и повысить чувствительность прибора.

Функциональная блок-схема хроматермографа ХТЛ-3 приведена на рис. 5. Применительно к работе с последовательным соединением колонок действие схемы следующее.

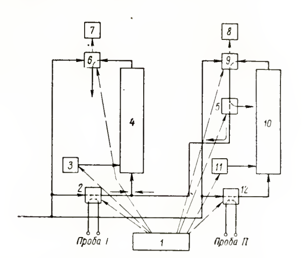


Рис. 5. Блок-схема «прибора качества»

Анализируемый газ поступает в дозатор *12*; по команде аппарата *1* доза газа отбирается и подается в поток газа-носителя, который переносит ее в колонку *10*. Одновременно командный аппарат воздействует на уставку электронного регулятора температуры *11* и, по соответствующей программе, изменяет температуру колонки *10* и, аналогично воздействуя на уставку второго электронного терморегулятора *3*, изменяет температуру второй колонки *4*. Выходные кривые обеих колонок регистрируются автоматическими компенсаторами *7* и *8*. Кран *5* может быть переключен во время анализа; в этом случае в колонку *4* попадает только часть компонентов анализируемой смеси. Таким образом, путем переключения пневматического крана *5* разделительные колонки *4* и *10* могут быть включены на последовательную или на параллельную работу, причем это переключение осуществляется автоматически командным аппаратом *1* и может быть выполнено в процессе анализа.

Если по условиям анализа необходима регистрация какой-либо части хроматограммы в другом масштабе, то такое переключение масштаба может осуществляться управляющим устройством *1*. После окончания регистрации хроматограммы управляющее устройство *1* приводит все элементы хроматермографа в исходное состояние, включая автоматическую корректировку нулей детекторов *6* и *9*.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ХРОМАТЕРМОГРАФ ТИПА ХТП-3

Промышленный хроматермограф ХТП-3 предназначен для использования в системах автоматического регулирования как «прибор качества». Последние появились потому, что во многих химических и нефтехимических производствах стабилизация давления, температуры, подачи сырья и т. п. параметров не гарантирует получения стандартного про-

дукта. В этих условиях «приборы качества» служат для обеспечения контроля кондиционности выдаваемого установкой продукта, а при отступлении от стандарта — для внесения коррекции в параметры процессов.

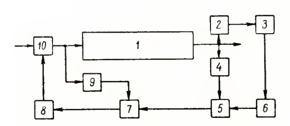


Рис. 6. Блок-схема хроматермографа ХТП-3

Блок-схема системы регулирования одной величины для этого случая приведена на рис. 6. Здесь *1* — регулируемый объект; *2* — приемник качества; *3* — решающее устройство; *4* — приемник параметра; *5* — устройство сравнения; *6* — задающее устройство; *7* — управляющее устройство; *8* — усилительное устройство; *9* — система внутренней связи; *10* — исполнительный механизм.

В условиях нефтяной и газовой промышленности, когда анализу подлежат весьма сложные смеси углеводородов, очень сильно отличающихся по своим физико-химическим свойствам, применение многих аналитических приборов, в частности, газожидкостных хроматографов, работающих в изотермическом режиме, оказывается нередко затруднительным. По опыту ВНИИКАНЕФТЕГАЗа лучшие результаты, особенно при анализе продуктов в потоке, дают хроматермографы. В качестве примера на рис. 7 показана хроматермограмма нижнего продукта пропановой колонны, снятая с целью определения потерь пропана и пропилена в этой колонне. Анализ фракции данного состава, выполненный другими методами, менее приемлем для использования в системах автоматического контроля и регулирования, требуя большего срока.

Функциональная схема хроматермографа типа ХТП-3 с выходом на регулирование приведена на рис. 8.

Действие схемы следующее: анализируемый продукт из потока через пробоотборную систему *1* поступает в дозатор *2*; по команде управляющего устройства *5* доза продукта 0,5—1 *мг* отбирается и подается в поток газа-носителя, который переносит ее в разделительную колонку *3*. Одновременно управляющее устройство воздействует на терморегулятор *4* и изменяет температуру колонки по заданной программе. По выходе из колонки компоненты поступают в газовый детектор *6*, с помощью которого вырабатывается электрическое напряжение, пропорциональное концентрации компонентов. Это напряжение регистрируется в виде обычной хроматограммы регистратором *7*. Кроме того, оно поступает на входы интеграторов *8* и *10*, которые работают поочередно в зависимости от команды управляющего устройства *5*. Отсчеты интеграторов, пропорциональные содержанию в пробе выбранных для анализз компонентов (или групп компонентов) запоминаются в устройствах памяти *9* и *11*. Затем, по команде управляющего устройства *5* включается устройство нормализации *12*, в которое поступают: отсчет интегратора *8*, пропорциональный содержанию контролируемой примеси, отсчет инте-

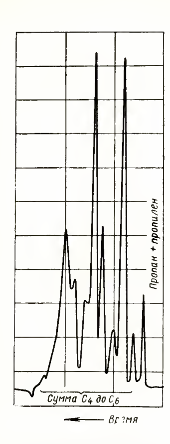


Рис. 7. Хроматермограмма нижнего продукта пропановой колонны

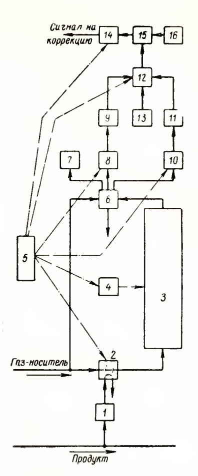


Рис. 8. Блок-схема хроматермографа ХТЛ-3

гратора *10*, пропорциональный содержанию прочих контролируемых продуктов, и из блока *13* — поправки, учитывающие ход нулевой линии хроматограммы при отсутствии пробы. На основании этой информации в блоке *12* определяется относительное содержание контролируемой примеси в сумме учитываемых продуктов. Эта величина поступает в устройство сравнения *15*, где сравнивается с уставкой задающего устройства *16* и поступает в устройство памяти выходного сигнала *14*.

На этом заканчивается цикл анализа; все элементы прибора приводятся в исходное состояние, и начинается новый цикл.

В хроматермографе ХТП-3 специфические узлы этой схемы реализованы с помощью электромеханических интеграторов с тахогенераторами в цепи обратной связи. Выходные валы интеграторов через пневматические муфты присоединены к реохордам. Сброс показаний на нуль осуществляется действием возвратной пружины при разъединении пневматической муфты. Перед началом интегрирования из сопротивления реохорда и сопротивлений уставок в блоке поправок *13* составляется автоматический мост, который уравновешивается перемещением движка реохорда интегратора. Таким образом, интегрирование начинается не с нуля, а со значения поправки, которая может быть как положительной, так и

отрицательной. Содержание примеси обычно в 10—100 раз меньше суммы остальных контролируемых компонентов, ввиду этого интеграторы *8* и *10* работают в разных масштабах.

По окончании интегрирования обеих величин из сопротивлений реохорда и сопротивлений уставки блока *12* составляется неуравновешенный мост, неравновесие которого, пропорциональное относительному содержанию примесей в сумме контролируемых компонентов, измеряется автоматическим компенсатором типа ЭПД-32. В пневматической системе последнего осуществляется сравнение полученной величины с уставкой и выдача пневматического сигнала ошибки. Исполнительный двигатель компенсатора включается только на время отработки неравновесия и выключен все остальное время цикла, таким образом результат анализа запоминается до следующего измерения.

Как видно из описания, прибор в пределах линейности нечувствителен к разбавлению пробы воздухом или другими примесями, контроль которых в данной части установки нежелателен (например, при контроле выходного продукта пропановой колонны целесообразно не учитывать примесь этана и этилена).

Важной частью прибора является система отбора и подачи пробы. К этим устройствам предъявляются следующие требования:

а) отсутствие конденсации тяжелых компонентов;

б) минимальное запаздывание;

в) надежность и безопасность; в частности должна быть исключена возможность загрязнения рабочего помещения системой отбора и подачи пробы.

Вариант схемы одноточечной системы отбора и подачи пробы приведен на рис. 9. Продукт через вентиль *1* поступает в мембранный регулятор давления *2*; для уменьшения запаздывания часть продукта сбрасывается через вентили *3* и *4*. Для предохранения от недопустимого повышения давления служит маностат *5*. Газообразный продукт через вентиль *6* поступает в вакуумную линию; в случае необходимости с помощью вентиля *7* проба разбавляется воздухом.

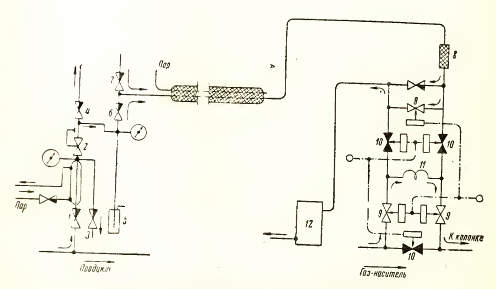


Рис. 9. Блок-схема системы отбора и подачи пробы

На месте установки прибора продукт находится под давлением меньше атмосферного. После фильтра *8* часть продукта ответвляется в дозатор типа Д-10, который, как отмечалось выше, содержит две группы пневматических клапанов *9* и *10*; поочередное срабатывание их позволяет включать объем дозы *11* в поток продукта, и, таким образом, отобрать пробу или включить объем дозы *11* в поток газа-носителя и подать пробу на анализ. После дозатора газ поступает в ресивер вакуум-насоса *12* и сбрасывается в канализацию.

Наряду с работой по внедрению хроматермографов в промышленность, ВНИИКАНЕФТЕГАЗ проводит работы по их усовершенствованию в следующих основных направлениях:

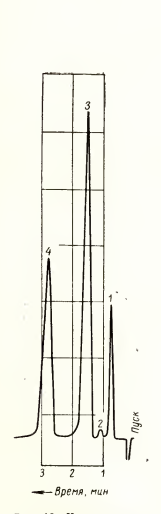


Рис. 10. Хроматограмма газа крекинга. Адсорбент—алюмогель

1 — этан; *2* — этилен; *3*—пропан; *4* — пропилен

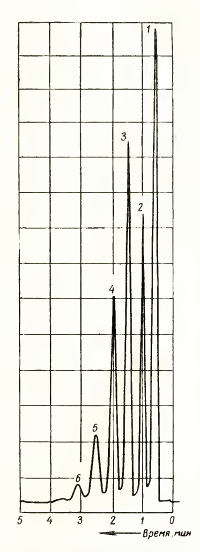


Рис. 11. Хроматограмма попутного газа. Адсорбент—силикагель

1 — метан; *2* — этан; *3* — пропан; *4* — н-бутан и изобутан; *5* — н-пентан и изопентан; *6* — н-гексан

а) расширение температурных пределов приборов с целью анализа жидких продуктов с температурой кипения порядка до 400° С;

б) усовершенствование систем программирования температуры, интеграторов и счетно-решающих устройств для автоматической обработки хроматограмм;

в) применение высокочувствительных детекторов и капиллярных колонок;

г) повышение чувствительности приборов к микропримесям за счет полного использования эффекта обогащения.

Аналитические возможности хроматермографов иллюстрируются образцами хроматограмм, приведенных на рис. 10—11.

П. А. ФРОЛОВСКИЙ

Специальное конструкторское бюро по автоматизации в нефтепереработке и производстве искусственного жидкого топлива

ГАЗОВЫЕ ХРОМАТОГРАФЫ СКБ-АНН И ВНИИНП

Специальное конструкторское бюро по автоматике в нефтепереработке и производстве искусственного жидкого топлива (СКБ-АНН) и Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти и газа и получению искусственного жидкого топлива (ВНИИНП) в течение нескольких лет разработали три типа газовых хроматографов и ведут работы по их дальнейшему усовершенствованию и расширению области их применения. Разработка пневматического варианта регулирующего хроматографа ведется в содружестве с Институтом автоматики и телемеханики Академии наук СССР.

Общеизвестно, что требования к лабораторным и промышленным приборам, предназначаемым, соответственно, для разовых или же для непрерывных определений, во многом не совпадают; этим обусловлены коренные отличия их конструкций. Не представляют, конечно, исключения в этом отношении и хроматографы.

При конструировании приборов и разработке методик хроматографического анализа СКБ—АНН и ВНИИНП были приняты следующие два основных принципа:

во-первых, термостатирование датчика-анализатора при постоянной температуре, что более надежно обеспечивает постоянство и сравнимость выходных величин хроматографирования;

во-вторых, обеспечение универсальности хроматографов путем смены колонок и установления нужного режима анализа, изменением температуры колонки, природы газа-носителя и его расхода.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ АВТОМАТИЧЕСКИЙ ХРОМАТОГРАФ ХПА-2

Основные требования к промышленному газовому хроматографу, устанавливаемому на потоке, заключаются в следующем:

прибор должен регистрировать те компоненты продукта, которые

характеризуют состав газа (или жидкости) и режим технологической установки;

общее время запаздывания показаний прибора в принципе должно быть возможно ме́ньшим; однако требования к быстроте цикла анализа должны быть обоснованными: надо учитывать степень инерционности самого процесса;

показания автоматически работающего прибора должны быть надежными; прибор не должен требовать частой поверки по образцовым (эталонным) смесям; для определения концентрации отдельных компонентов оператор не должен проводить каких-либо расчетов, ограничиваясь измерением высот соответствующих пиков;

прибор должен быть пригоден для установки его во взрывоопасных помещениях; обслуживание должно быть возможно менее сложным.

Эти основные требования к прибору для непрерывного контроля в заводских условиях обусловливают, в свою очередь, определенные требования к узлам хроматографа и к важнейшим его параметрам, таким, как постоянство температуры колонки, постоянство расхода газа-носителя, чувствительность измерительной схемы прибора в целом, продолжительность работы колонки.

Прибор ХПА-2 состоит из четырех отдельных блоков, показанных на рис. 1, на рис. 2 изображена схема устройства ХПА-2, а на рис. 3 — внешний вид приемника-анализатора.

Анализируемый газ по пробоотборной линии подводится к распределительной панели. Давление газа снижается до 1—1,5 *кГ/см*^{2} при помощи двух мембранных редукторов типа РД. Между редукторами часть газа сбрасывается в атмосферу, что облегчает работу редукторов и уменьшает время запаздывания. Далее газ проходит через фильтр с аскаритом для удаления сернистых соединений и влаги.

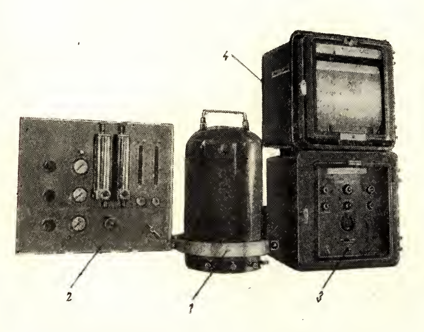


Рис. 1. Хроматограф промышленный автоматический ХПА-2

1 — приемник-анализатор (во взрывобезопасном исполнении); 2 — панель подготовки газа (газораспределительная панель); 3 — блок управления; 4 — самописец (автоматический потенциометр типа ЭПП-09)

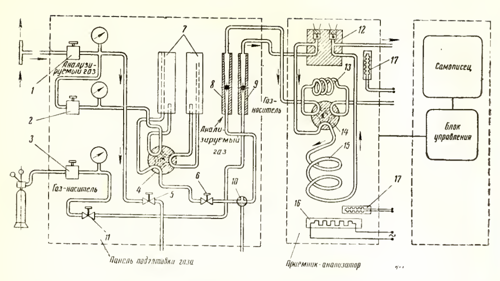


Рис. 2. Схема устройства промышленного автоматического хроматографа ХПА-2

1 — редуктор высокого давления; *2* и *3* — редуктор низкого давления; *4* — кран-переключатель газоочистных устройств; *5*, *6* и *11* — игольчатые вентили; *7* — газоочистные устройства; *8* и *9* — ротаметры; *10* — трехходовой вентиль; *12* — блок плечевых элементов детектора (газоанализатора) по теплопроводности; *13* — объем анализируемой газовой пробы; *14* — пробоотборный кран; *15* — разделительная колонка; *16* — электроподогреватель; *17* — электрические термометры сопротивления

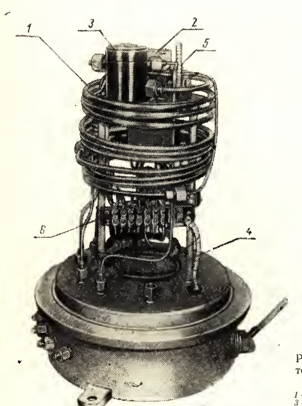


Рис. 3. Приемник-анализатор хроматографа ХПА-2 без корпуса (со снятым колпаком)

1 — колонка; *2* — пробоотборный кран; *3* — детектор; *4* — электроподогреватель; *5* — электрические термометры сопротивления; *6* — панель зажимов

На линии газа имеется трехходовой кран, дающий возможность подать в приемник образцовый (эталонный) газ для проверки показаний прибора.

После очистки газ, попадая в приемник-анализатор, проходит через змеевик пробоотборного крана. обеспечивающего дозированный объем пробы, и выходит в атмосферу. Скорость исследуемого газа (2—3 *л/ч*) контролируется ротаметром.

Газ-носитель из баллона после снижения давления до 2—3 $кГ/см^2$ подается к редуктору на газораспределительной панели. С помощью регулируемого дросселя по ротаметру устанавливается заданный расход, который во время работы прибора, остается постоянным. Пройдя через сравнительную ячейку детектора по теплопроводности и через канал пробоотборного крана, газ-носитель продувает колонку и выходит через измерительную ячейку детектора в атмосферу.

При другом положении пробоотборного крана, после поворота его на 60°, газ-носитель выталкивает пробу исследуемого газа и направляет ее в колонку для разделения. В это время исследуемый газ через другой канал крана выходит в атмосферу. Повороты крана производятся в этом приборе автоматически через определенные промежутки времени с помощью электродвигателя, управляемого таймером, находящимся в блоке управления прибором.

В зависимости от состава газа, требований к разделению его компонентов и применяемой колонки цикл анализа можно устанавливать равным 7, 14, 21, 28 и 42 *мин*.

В приборе применен детектор по теплопроводности с диффузионной сравнительной и конвекционно-проточной измерительной ячейками. В качестве сопротивлений применены остеклованные точечные термисторы чехословацкого производства. Все части приемника-анализатора: спиральная колонка, пробоотборный кран с электродвигателем, детектор, электроподогреватель и др. детали закрыты теплоизолированным и взрывонепроницаемым корпусом — колпаком со щелевой защитой. Постоянная температура в приемнике поддерживается электронным регулятором, находящимся в блоке управления. Колонка необходимой длины (до 8 *м*) может быть набрана из секций по 2 *м* каждая, которые легко снимаются и заменяются.

Газораспределительная панель представляет собой открытый щит с установленными на нем редукторами, фильтрами, дросселями и другими частями, обогреваемыми пароспутником до 40—50° во избежание конденсации тяжелых газов.

Приемник-анализатор и газораспределительная панель устанавливаются по возможности ближе к месту отбора анализируемого газа в помещении с температурой 15—30° С.

Блок управления в таком же корпусе, что и самописец типа ЭПП-09, монтируется на щите операторного цеха. В блоке находятся: регулятор температуры, таймер, детали мостовой измерительной схемы и блок питания.

На панель блока выведены все ручки для установки необходимого температурного режима в датчике, установки тока в измерительных схемах, включателя самописца, ручной установки нуля детектора и пределов измерения самописца. Кроме того, имеется устройство для автоматической установки нулевой линии после каждого цикла анализа. Такая блочная конструкция промышленного хроматографа ХПА-2 дает возможность устанавливать датчик-анализатор в любой производственной точке территории, а самописец и блок управления прибором — в операторной цеха, удаленной от датчика на расстояние до 100—200 *м*.

В настоящее время хроматографы ХПА-2 установлены на нескольких нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах (Ново-Уфимский нефтеперерабатывающий завод, Уфимский и Саратовский заводы синтеспирта, Ново-Горьковский НПЗ и др.).

ЛАБОРАТОРНЫЙ ХРОМАТОГРАФ ХЛ-3

Для лабораторных анализов газообразных и жидких углеводородов с температурой кипения до 150—180° С разработан относительно простой лабораторный хроматограф ХЛ-3. Его схема изображена на рис. 4 и не требует пояснений.

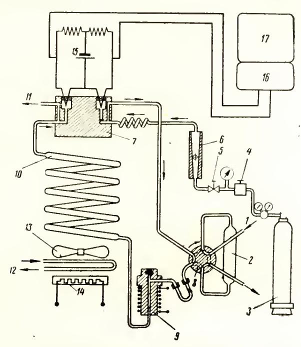


Рис. 4. Схема устройства лабораторного хроматографа ХЛ-3

1 — впуск анализируемого газа; *2* — дозировочный объем; *3* — баллон с азотом; *4* — редуктор; *5* — игольчатый вентиль; *6* — ротаметр; *7* — детектор (газоанализатор) по теплопроводности; *8* — дозировочный кран; *9* — подогреватель жидкой пробы; *10* — колонка; *11* — выход пробы; *12* — охлаждающая вода; *13* — вентилятор колонки; *14* — подогреватель колонки; *15* — батарея питания; *16* — блок управления; *17* — самописец — электронный автоматический потенциометр типа ЭПП-09-М1

В этом приборе (см. рис. 5) применен ряд тех же основных узлов, что и в приборе ХПА-2 (колонки, кран для отбора проб, ротаметр, детектор по теплопроводности, регулятор температуры и др.). Прибор состоит из двух блоков: блока самописца и блока колонки. Для ввода жидких проб имеется частично выведенный наружу нагреватель, установленный между пробоотборным краном и колонкой. Жидкая проба вводится специальным шприцем со стальной иглой для прокола резиновой герметизирующей самоуплотняющейся пробки. Температура нагревателя может быть установлена примерно +100 и +200° С, в соответствии с температурой кипения анализируемой пробы и потребной температурой термостата. Для лучшего испарения пробы температура нагревателя должна превышать на 50—80° температуру камеры с колонкой.

Колонка приемника после снятия кожуха блока может быть быстро заменена другой. Ручки пробоотборного крана, редуктора и игольчатого вентиля для регулирования расхода газа-носителя выведены на панель блока колонки. Ручки управления прибором, электропитания измерительной схемы, схемы регулирования и измерения температуры в приемнике и установки нуля самописца вынесены на панель блока последнего.

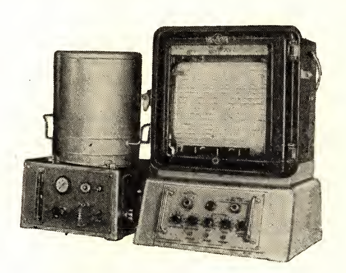


Рис. 5. Лабораторный хроматограф ХЛ-3

Прибор рассчитан на анализ при постоянной температуре в пределах от комнатной до 120° С, которая выбирается и задается в зависимости от состава анализируемой смеси. Нагрев термостата до заданной температуры происходит за 2—3 *ч*, что обусловлено необходимостью ее высокой стабилизации, требуемой детектором по теплопроводности.

В термостат анализатора введена спиральная медная трубка для охлаждения проточной водой в тех случаях, когда нужно максимально снизить температуру разделения газов. Для улучшения равномерности температуры служит вентилятор, двигатель которого вынесен в нижнюю (холодную) часть анализатора.

ПРИМЕНЕНИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИБОРОВ ХПА-2 И ХЛ-3

В качестве сорбента для колонок хроматографов ХЛ-3 и ХПА-2 могут применяться любые известные в хроматографии наполнители из числа твердых адсорбентов и жидкостей, наносимых на инертный носитель.

Для полного анализа смесей C_1—C_5 целесообразно применение разработанного во ВНИИНП Н. А. Кудрявцевой, А. В. Иогансоном и А. И. Тарасовым наполнителя ТЗК (Трепел-Зикеевского карьера) с добавлением вазелинового масла и соды (этим сорбентом не разделяются только этан от этилена). Указанная сорбционная система представляет собой типичный модифицированный адсорбент: варьируя количество наносимого масла, можно изменять ее свойства в зависимости от требований к разделению. Конечно, могут быть использованы жидкости на дру-

гих инертных носителях, например, на инзенском кирпиче. Успешно применялся, в частности, наполнитель, предложенный М. И. Дементьевой (Ленинградский филиал ВНИИНП—ЛЕННИИНП), в котором в качестве неподвижной фазы используется сложный эфир нормальной масляной кислоты и диэтиленгликоля. Этот наполнитель позволяет полностью разделить компоненты фракции C_5 в течение приблизительно 25 *мин*. Примеры хроматограмм смесей углеводородов C_1—C_5 приведены на рис. 6, 7 и 8.

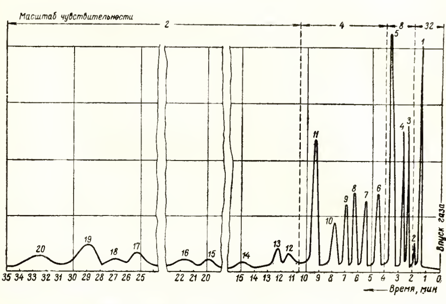


Рис. 6. Хроматограмма разделения углеводородного газа на модифицированном адсорбенте ТЗК.

Температура приемника-анализатора 20° С; расход газа-носителя (водород) 8 *л/ч*; длина колонки 6 *м*; количество анализируемого газа (проба) 3 *мл*

1 — метан; *2* — этан и этилен; *3* — пропан; *4* — пропилен; *5* — изобутан; *6* — н-бутан; *7* — бутен-1; *8* — изобутен; *9* — транс-бутен-2; *10* — цис-бутен-2; *11* — изопентан; *12* — 3-метилбутен-1; *13* — н-пентан; *14* — пентен-1; *15* — транс-пентен-2 и 2-метилбутен-1; *16* — цис-пентен-2; *17* — 2-метилбутен-2; *18* — 2-метилпентан и 2,3-диметилбутан; *19* — 3-метилпентан; *20* — н-гексан

Для разделения легких газов применяется силикагель МСМ или другие адсорбенты.

Возможности ХЛ-3 и ХПА-2 определяются имеющимися наполнителями колонок и основными параметрами приборов, к которым относятся: длина колонки, пределы температур, при которых производится разделение, природа и расход газа-носителя и тип детектора.

Чувствительность приборов по бутану при азоте в качестве газа-носителя — 0,2%; при водороде — 0,02%.

Расшифровка хроматограмм основана на том, что время выхода каждого компонента не зависит от состава газа и постоянно при неизменных условиях (температуре, скорости потока газа-носителя) для одной и той же колонки. Объемная доля любого компонента пропорциональна отношению площади его пика к сумме площадей пик всех компонентов, при этом для тех компонентов, которые значительно отличаются по теплопроводности от остальных, следует умножить площади их пиков на однажды найденные коэффициенты, приведенные в инструк-

Рис. 7. Хроматограмма разделения газа бутановой колонки, снятая прибором ХПА-2 при 15-минутном цикле

Новоуфимский нефтеперерабатывающий завод (НУНПЗ). Сорбент 31У. Температура приемника-анализатора 31° С; ток схемы детектора 8,5 *ма;* расход газа-носителя (азот) 2 *л/ч;* длина колонки 2 *м*

1 — пропан и пропилен; *2* — изобутан; *3* — н-бутан и сумма бутиленов; *4* — изопентан

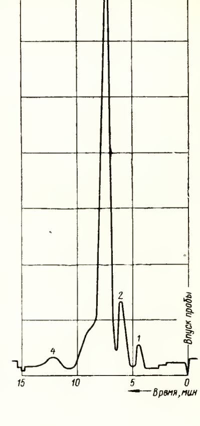
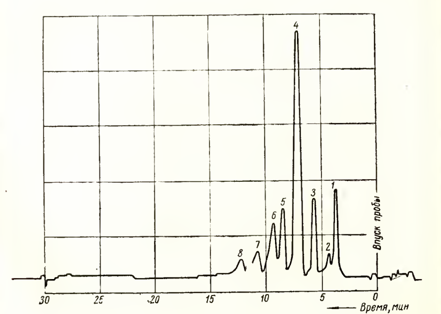


Рис. 8. Хроматограмма разделения газа бутановой колонки, снятая прибором ХПА-2 при 30-минутном цикле.

Новоуфимский нефтеперерабатывающий завод (НУНПЗ). Сорбент 29У. Температура приемника-анализатора 31° С; ток схемы детектора 8,4 *ма*; расход газа-носителя (азот) 2 *л/ч*; длина колонки 6 *м*

1 — пропан; *2* — пропилен; *3* — изобутан; *4* — н-бутан; *5* — бутен-1; *6* — изобутан; *7* — транс-бутен-1; *8* — цис-бутен-2



ции пользования прибором. При производственном контроле операторы цеха могут судить об изменении концентрации контролируемых компонентов непосредственно по изменению высот пиков.

ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ ПРИБОРОВ ХПА-2 И ХЛ-3 И НОВЫЕ МОДЕЛИ ХРОМАТОГРАФОВ

Серийный выпуск хроматографов ХЛ-3 и ХПА-2 с детекторами по теплопроводности начат в 1960 г. Однако уже до этого, с 1959 г. завод КИП Мосгорсовнархоза начал выпускать ранее разработанную модель лабораторного хроматографа ХЛ-2М. В этом приборе применены объемный способ обнаружения компонентов смеси и, в качестве газа-носителя, двуокись углерода, поглощаемая по выходе из колонки 40%-раствором КОН.

Основное назначение прибора ХЛ-2М — анализ газов нефтепереработки, в том числе газов термического и каталитического крекинга. Применяется он также для анализа природного газа. С помощью имеющихся на нем четырех колонок, могут быть разделены приблизительно за 1 *ч* неконденсирующие газы (метан, азот, водород) и углеводороды от C_1 до C_5, включая непредельные соединения и изомеры. Во фракции C_4 определяются все шесть компонентов, а во фракции C_5 раздельно определяются изопентан, нормальный пентан и сумма амиленов.

В настоящее время СКБ-АНН и ВНИИНП разрабатывается универсальный лабораторный хроматограф и модернизируется прибор типа ХПА-2.

Первая из этих двух задач состоит в том, чтобы сделать лабораторный хроматограф более гибким, универсальным прибором, ускорив анализ веществ, сильно отличающихся по своим физическим свойствам, а также расширить область анализируемых веществ в сторону соединений с более высокими температурами кипения. Для этой цели очень эффективны описанные в зарубежной литературе сдвоенные схемы хроматографов, при которых можно одновременно вести анализ на двух колонках одной пробы газа, разделенной на части (рис. 9).

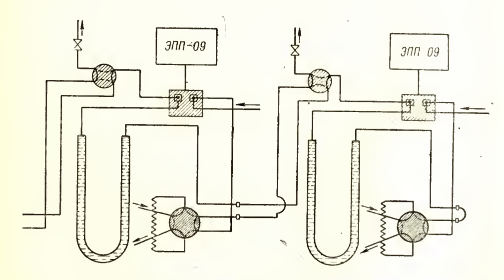


Рис. 9. Принципиальная схема устройства сдвоенного хроматографа.

Связанное с этим некоторое усложнение схем приборов и их конструкций оправдывается теми преимуществами, которые в них заложены. Имеется возможность направить любую часть пробы газа после ее прохождения через детектор первой схемы во вторую колонку, которая может быть отличной от первой и работать при иной температуре. Таким образом, можно проанализировать все компоненты пробы, получив одновременно две хроматограммы (более легких газов и более тяжелых углеводородов). Такая схема дает также возможность более точно определить малую примесь какого-либо компонента в присутствии основного компонента пробы, выходящего из колонки рядом с примесью. Эта типичная и часто трудно решаемая задача при использовании сдвоенной схемы облегчается во много раз тем, что во вторую колонку всегда можно направить для анализа лишь незначительную часть основного компонента из относительно большой пробы и, благодаря этому, точнее измерить количество примеси. Разрабатываемый новый лабораторный хроматограф будет иметь U-образные колонки общей длиной до 12 *м*.

При производственных анализах, главным образом при непрерывном контроле состава газов технологических установок, как правило, операторам либо необходимо знать концентрацию только некоторых определенных тяжелых компонентов, тогда как состав легких не представ-

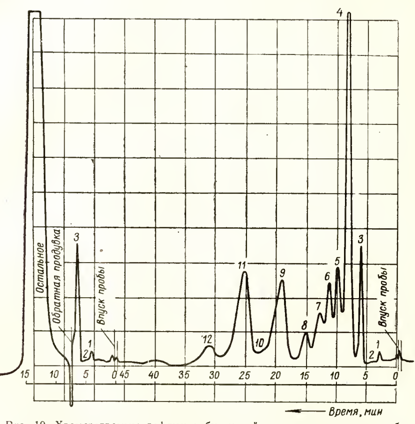


Рис. 10. Хроматограммы рефлюкса бутановой колонны, полученные без обратной продувки (справа) и с применением таковой (слева).
Сорбент: ТЗК. Температура 22° С; ток схемы детектора 13 *ма;* шкала самописца 0—10 *мв;* расход газа-носителя (азот) 3 *л/ч;* длина колонки 4 *м*

1 — пропан; *2* — пропилен; *3* — изобутан; *4* — н-бутан; *5* — бутен-1; *6* — изобутен; *7* — транс-бутен-2; *8* — цис-бутен-2; *9* — изопентан; *10* — 3-метил-бутен-1; *11* — н-пентан; *12* — пентен-1

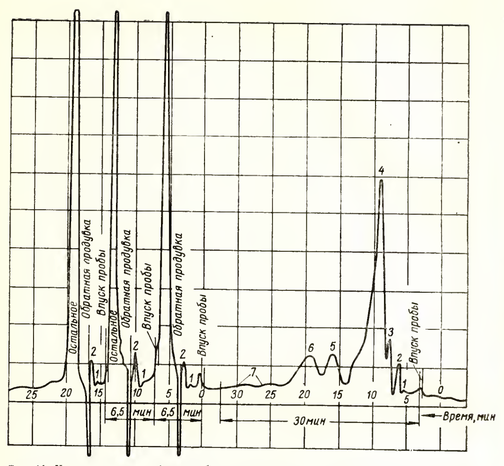


Рис. 11. Хроматограммы рефлюкса бутановой колонны, полученные без обратной продувки (справа) и с применением таковой (слева). Цикл с обратной продувкой повторен три раза.

Сорбент: ТЗК. Температура 34° С; ток схемы детектора 11 *ма;* шкала самописца 0—10 *мв;* расход газа-носителя (азота) 4 *л/ч;* длина колонки 4 *м*

1 — этан и этилен; *2* — пропан и пропилен; *3* — изобутан; *4* — сумма C_4; *5* — изопентан; *6* — н-пентан; *7* — пентены

ляет интереса, либо только состав легких компонентов, тогда как состав более тяжелых является несущественным. Только в отдельных случаях анализа сырья надо иметь полный состав всего газа.

Первый случай более прост и решается подбором параметров колонки, делящей необходимые компоненты более тяжелой части газовой смеси при быстром прохождении легкой (например, в виде одного пика по хроматограмме).

Второй случай для изотермического режима анализа вызывает необходимость ждать выхода тяжелых компонентов пробы, хотя они могут нас и не интересовать. Если не прибегать для ускорения анализа к нагреву колонки, можно, сохраняя изотермический режим работы, сократить время получения хроматограммы, используя пробоотборный кран с обратной продувкой. Смысл обратной продувки пробы через колонку заключается не только в том, что она ускоряет анализ, но и, как показал А. В. Иогансен (Государственный научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности и продуктов органического

синтеза — ГИАП), дает возможность получить более тяжелую часть пробы суммарно в виде одного пика, что особенно ощутимо увеличивает чувствительность анализа в тех случаях, когда при прямом анализе тяжелые компоненты выходят в виде низких растянутых пиков. На рис. 10 и 11 даны примеры хроматограмм, полученных с применением крана обратной продувки. Цикл анализа при этом уменьшается в 2—3 раза.

С развитием капиллярных газо-жидкостных хроматографов с ионизационными высокочувствительными детекторами ряд проблем, актуальных для обычных хроматографов, несомненно отпадает, однако еще отсутствует пригодная для запуска в серию отечественная модель капиллярного хроматографа. Потребуется известное время для того, чтобы он стал столь же надежным, как и хроматографы (лабораторные и промышленные) с обычными колонками и детекторами.

РЕГУЛИРУЮЩИЙ ХРОМАТОГРАФ ХПР-1

В большинстве случаев на заводах нефтяной и нефтехимической промышленности регулирующий хроматограф будет работать в каскадных схемах регулирования в комплекте с блоками пневматической агрегатной унифицированной системы АУС. Его выходной сигнал поэтому должен быть пневматическим, пропорциональным концентрации компонента или отношению концентраций двух компонентов, наиболее полно характеризующих качество целевого продукта и ход технологического процесса.

В первом варианте регулирующего прибора для этой цели за основу взят промышленный хроматограф типа ХПА-2. К нему разработаны устройства, задача которых состоит в том, чтобы периодический электрический сигнал хроматографа, соответствующий концентрации выбранных компонентов, был превращен в пропорциональный непрерывный пневматический сигнал и затем подан на стандартные блоки пневматической системы АУС. Этот пневматический сигнал должен быть зафиксирован в запоминающем устройстве и оставаться неизменным до поступления нового сигнала, соответствующего концентрации этих же компонентов, но в следующем цикле анализа.

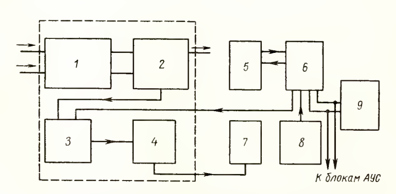


Рис. 12. Блок схема регулирующего хроматографа ХПР-1П (на базе промышленного хроматографа ХПА-2)

1 — панель подготовки газа; *2* — приемник-анализатор; *3* — блок управления; *4* — самопишущий прибор типа ЭПП-09; *5* — интегратор; *6* — блок управления пневматический; *7* — механопневмопреобразователь; *8* — таймер пневматический; *9* — пневматический самопишущий прибор типа 2РЛ-29б

Разработаны два варианта этих устройств: пневматический и электронный.

Пневматический вариант регулирующего хроматографа состоит из:

хроматографа промышленного автоматического типа ХПА-2;

механопневмопреобразователя типа УП-38Б;

пневматического интегратора на базе суммирующего реле системы АУС типа БС-34А;

блока управления пневматического;

таймера пневматического.

Все узлы регулирующего хроматографа (кроме приемника-анализатора и газораспределительной панели прибора ХПА-2) монтируются на щите операторной цеха.

Пневматический таймер обеспечивает определенный порядок выполнения операций во времени. Периодичность его работы определяется заданной продолжительностью цикла анализа газовой смеси.

Блок управления задает осуществление операций в определенной последовательности, а именно:

а) автоматическая установка нуля детектора;

б) установка пробоотборного крана приемника — анализатора в положение забора пробы, а затем в положение пуска анализируемой пробы в хроматографическую колонку;

г) автоматическая установка нуля интегратора перед интегрированием площади пика регулируемого (ключевого) компонента;

д) запоминание площади (относительного содержания компонента в смеси) и выдача непрерывного пневматического сигнала к регулирующим блокам пневматической системы АУС.

Блок управления и таймер выполнены на пневматических логических элементах дискретного действия. Кроме того, на тех же элементах разработана схема для измерения и запоминания сигналов, соответствующих не площадям пиков, а их высотам.

Комплекс этих устройств дает возможность включать промышленный хроматограф типа ХПА-2 в каскадную схему регулирования технологических процессов и вести регулирование по качеству получаемых продуктов. В данное время начинаются промышленные испытания пневматического варианта регулирующего хроматографа. Электронный вариант проходит лабораторные испытания.

Задача ближайших лет заключается в том, чтобы учтя опыт эксплуатации пиборов, наладить серийный выпуск нескольких наиболее удачных типов хроматографов. Только тогда промышленность сможет получить реальные выгоды от внедрения хроматографического метода производственного контроля газовых потоков большинства технологических процессов нефтепереработки и химии.

Д. А. КОНДРАТЬЕВ, М. А. МАРКОВ,
Х. М. МИНАЧЕВ

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ДЛЯ ПОЛУАВТОМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ СОСТАВА C_1—C_7 МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Как известно, в ряде каталитических исследований, и, в частности, при изучении превращений различных углеводородов, наиболее трудоемкой и сложной задачей является анализ продуктов реакций, представляющих собой многокомпонентные смеси углеводородов различных классов. До настоящего времени исследование таких катализатов проводилось путем разгонки их на узкие фракции, которые затем анализировались оптическими методами. Практика показала, что метод газожидкостной хроматографии [1] во много раз сокращает продолжительность анализа, а также значительно повышает точность исследования.

В обширной литературе, посвященной газожидкостной хроматографии, имеется большое количество работ, описывающих анализ углеводородных смесей на хроматографах различного типа, которые, как правило, не отличаются конструктивной простотой. В связи с этим, в Институте органической химии (ИОХ) им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР было принято решение, опираясь на литературные материалы, собрать несложный прибор и разработать на нем методику анализа многокомпонентных смесей углеводородов различных классов состава C_1—C_7. При этом были поставлены следующие задачи:

1) обеспечение максимальной простоты прибора и легкости его изготовления в лабораторных условиях;

2) осуществление наиболее полного разделения всех компонентов смеси;

3) достижение минимального времени анализа.

25 Заказ 235

В основу прибора была положена конструкция хроматографа сотрудника ИОХ АН СССР Б. А. Руденко [2] *, которая была видоизменена в соответствии с предъявляемыми к ней требованиями [3]. Схема устройства прибора изображена на рис. 1.

Как видно из рисунка, водород из баллона *11*, через вентиль точного регулирования *10*, реометр *9* и осушительную склянку с силикагелем-индикатором поступает в дозатор-испаритель *7*, а затем в шестиметровую

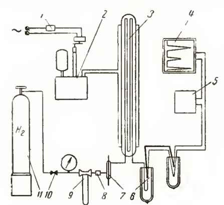


Рис. 1. Схема устройства прибора

1 — реле времени; *2* — ультратермостат; *3* — колонка; *4* — автоматический самопишущий компенсатор; *5* — компенсатор ручного действия; *6* —температурно-пламенный микродетектор; *7* — дозатор для жидкой пробы; *8* — камера для ввода газовой пробы; *9* — реометр; *10* — вентиль точного регулирования; *11* — баллон с водородом

разделительную колонку *3*, помещенную в стеклянную рубашку. На выходе из колонки установлен температурно-пламенный микродетектор *6*, состоящий из горелки и хромель-алюмелевой термопары. Регистрация показаний детектора производится автоматическим самопишущим компенсатором *4* типа ПС 1-01 или ЭПП-09, градуированным на 10 *мв*, в цепь которого включен компенсатор ручного действия *5* типа ПП, используемый для компенсации основной части э. д. с., создаваемой термопарой детектора.

Анализ углеводородных смесей различного качественного состава можно проводить при различных, как постоянных, так и переменных температурных режимах с помощью водяного ультратермостата *2* (например, обычного термостата типа ТС-15М), снабженного программным устройством *1*. Последнее состоит из реле времени (часы со скользящим контактом), включенного в цепь двигателя типа Уоррена на 2 *об/мин*, связанного посредством зубчатой передачи с контактным термометром термостата. Как показали опыты, медленное, равномерное изменение температуры в процессе анализа ($\sim 1{,}5°$ в минуту) практически не сказывается на положении нулевой линии и поэтому не влияет отрицательно на результаты анализов.

Для получения наиболее эффективного разделения многокомпонентных смесей углеводородов различных классов было испытано несколько жидких фаз (трикрезилфосфат, диоктилфталат, изохинолин, вазелиновое масло) и сорбентов (кизельгур, диатомитовый кирпич). Кроме того, исследовалась разделительная способность колонок различной длины и

* См. также статью Б. А. Руденко и С. С. Юфит. «Простой прибор для газожидкостной хроматографии» в настоящем сборнике.

был подобран такой оптимальный режим работы (температура и скорость тока водорода), который обеспечивал наиболее быстрое проведение анализов изучавшихся катализатов.

Первоначально испытывались колонки длиной 200 *см* и диаметром 5 *мм*, наполненные кизельгуром (размер частиц 0,25—0,5 *мм*) с нанесенными на него трикрезилфосфатом, диоктилфталатом, изохинолином или вазелиновым маслом в количестве 20—40% от веса сорбента. Эффективность этих колонок оказалась неудовлетворительной.

С целью повышения числа теоретических тарелок длина колонок была увеличена до 4—6 *м*. Однако применение на таких трубках кизельгура в качестве сорбента было неудобным, благодаря значительному повышению избыточного давления в системе (до 1 *ати*) даже при небольших скоростях водорода (20—25 *мл/мин*). Наиболее подходящим оказался диатомитовый кирпич, с размером частиц 0,25—0,5 *мм*, предварительно отмытый от окислов железа соляной кислотой и высушенный при 150—170° в течение 6—8 *ч*.

Опыты по разделению смесей углеводородов состава C_5—C_7 показали, что наиболее эффективной является колонка, полученная последовательным соединением двух трехметровых трубок, одна из которых заполнена диатомитовым кирпичом с трикрезилфосфатом (20% от веса сорбента), а вторая — диатомитовым кирпичом с диоктилфталатом (20% от веса сорбента). Наполнение шестиметровых трубок диатомитовым кирпичом с какой-либо одной жидкой фазой не дало желаемых результатов.

Проведение анализов многокомпонентных смесей состава C_5—C_6 и C_5—C_7 при низкой температуре (15—20°), хотя и обеспечивало полное разделение всех углеводородов, но удерживаемый объем углеводородов с температурой кипения выше 70° в этом случае был велик и не давал возможности проделать количественный расчет состава смеси, а также провести анализ за достаточно малый отрезок времени. Работа при повышенной температуре (60—80°) резко сокращала продолжительность

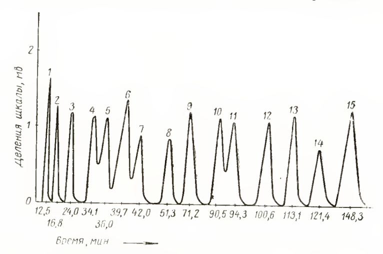


Рис. 2. Хроматограмма разделения смеси углеводородов состава. C_1—C_7, начальная температура — 20°, конечная — 85°, скорость водорода — 40 *мл/мин*

1 — изопентан; *2* — н-пентан; *3* — 2,2-диметилбутан; *4* — 2,3-диметилбутан; *5* — 2-метилпентан; *6* — циклопентан; *7* — 3-метилпентан; *8* — н-гексан; *9* — метилциклопентан; *10* — 3-метилгексан; *11* — циклогексан; *12* — н-гептан; *13* — метилциклогексан; *14* — бензол; *15* — толуол

Время соответствует максимуму пиков

25*

анализа, но не обеспечивала разделения нормальных и изопарафиновых углеводородов.

Поэтому для работы был выбран переменный температурный режим, при котором достигалось как эффективное разделение этих углеводородов, так и сравнительно небольшое время анализов (2—2,5 *ч*). При 15—20° в течение 50 *мин* обеспечивалось разделение и полный выход всех нормальных и изопарафиновых углеводородов состава C_5—C_6. Затем температура непрерывно повышалась со скоростью 1,5° в минуту до 85°. Скорость водорода при этом поддерживалась равной 60 *мл/мин.*

На рис. 2 приведена хроматограмма разделения смеси парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов состава C_5—C_7. Количество анализируемых проб не превышает 0,05 *мл.*

Как видно из рисунка, в выбранных условиях удается получить полное разделение всех компонентов смеси, кроме пар:

2,3-диметилбутана, и 2-метилпентана;

циклопентана и 3-метилпентана;

циклогексана и 3-метилгексана.

Однако это обстоятельство не мешает произвести точный количественный расчет состава смесей, используя формулу, предложенную А. А. Жуховицким, Б. А. Казанским, О. Д. Стерлиговым и Н. М. Туркельтаубом [4]

$$q = K_{\Theta} C_{макс} \cdot \mu_{\Theta},$$

где q — площадь пика;

K_{Θ} — коэффициент пропорциональности;

$C_{макс}$ — высота пика;

μ_{Θ} — ширина пика при высоте Θ, равной 0,5, 0,75 или 0,9 $C_{макс}$.

Таблица 1

Углеводороды	Смесь № 4					
	первая серия анализов			вторая серия анализов		
	состав, весовые %%		абсолютная погрешность, весовые %%	состав, весовые %%		абсолютная погрешность, весовые %%
	взято	найдено		взято	найдено	
Изопентан	5,3	5,6	+0,3	5,3	5,5	+0,2
н-Пентан	5,3	5,3	0,0	5,3	5,4	+0,1
2,2-Диметилбутан	6,2	6,4	+0,2	6,2	6,5	+0,3
2,3-Диметилбутан	6,1	6,3	+0,2	6,1	6,3	+0,2
2-Метилпентан	5,7	5,9	+0,2	5,7	5,3	—0,4
3-Метилпентан	5,4	5,3	—0,1	5,4	5,2	—0,2
н-Гексан	6,4	6,2	—0,2	6,4	6,2	—0,2
3-Метилгексан	6,3	5,9	—0,6	6,3	6,3	0,0
н-Гептан	5,6	6,1	+0,5	5,6	6,1	+0,5
Циклопентан	8,2	8,6	+0,4	8,2	7,9	—0,3
Метилциклопентан	6,2	5,8	—0,6	6,2	6,5	+0,3
Циклогексан	7,3	6,9	—0,6	7,3	7,7	+0,4
Метилциклогексан	6,6	7,1	+0,5	6,6	6,4	—0,2
Бензол	5,8	5,4	—0,4	5,8	5,5	—0,3
Толуол	13,6	13,2	—0,4	13,6	13,2	—0,4

В табл. 1 приведены данные по количественному анализу искусственной смеси углеводородов состава C_5—C_7. Из таблицы видно, что абсолютная погрешность всех анализов не превышает 0,6%. Воспроизводимость опытов также хорошая, что видно из сравнения результатов повторных анализов. Высокая точность определения количественного состава смесей достигалась также многократным увеличением хроматограмм при их обработке.

На рис. 3 и в табл. 2 приведены результаты анализа катализатов, полученных в условиях повышенных температур и давлении водорода.

Как видно из рис. 3 и табл. 2, при анализе катализата № 4, содержащего растворенные газообразные углеводороды предельного характе-

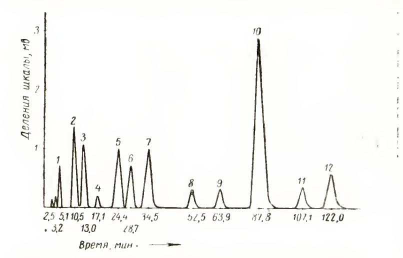


Рис. 3. Хроматограмма, полученная при анализе катализата *н*-гептана, начальная температура — 20°, конечная — 85°, скорость водорода — 50 *мл/мин*

1 — газообразные углеводороды; *2* — изопентан; *3* — н-пентан; *4* — 2,2-диметилбутан; *5* — 2-метилпентан; *6* — 3-метилпентан; *7* — н-гексан; *8* — метилциклопентан; *9* — циклогексан; *10* — бензол; *11* — неидентифицированный пик; *12* — толуол

Время соответствует максимуму пиков

Таблица 2

Номер катализата	Углеводороды, подвергаемые катализу	Состав катализата, весовые %										
		газы	Изопентан	*н*-Пентан	2,2-Диметилбутан	2,3-Диметилбутан	2-Метилпентан	3-Метилпентан	*н*-Гексан	Метилциклопентан	Циклогексан	Бензол
1	Циклогексан	—	—	—	—	—	1,0	0,8	0,9	9,5	8,8	79,0
2	Циклогексан	—	0,7	0,7	—	—	5,6	4,9	5,4	8,7	17,0	57,0
3	Циклогексан	—	0,1	0,1	—	—	2,1	1,9	2,8	21,7	34,4	36,9
4	*н*-Пентан *	4,8	8,0	7,5	1,6	1,0	8,8	6,4	11,8	2,4	2,6	34,3
5	Метилциклогексан ** .	—	8,1	2,8	—	—	19,7	16,1	15,4	21,2	16,7	—

* Кроме того, катализат содержал 6,7% толуола и 4,1% углеводорода неизвестного состава (см. рис. 3).

** Фракция катализата с температурой кипения 40—80°.

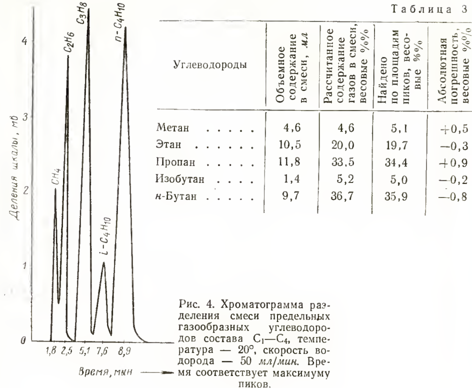


Рис. 4. Хроматограмма разделения смеси предельных газообразных углеводородов состава C_1—C_4, температура — 20°, скорость водорода — 50 *мл/мин.* Время соответствует максимуму пиков.

Таблица 3

Углеводороды	Объемное содержание в смеси, *мл*	Рассчитанное содержание газов в смеси, весовые %%	Найдено по площадям пиков, весовые %%	Абсолютная погрешность, весовые %%
Метан	4,6	4,6	5,1	+0,5
Этан	10,5	20,0	19,7	−0,3
Пропан	11,8	33,5	34,4	+0,9
Изобутан	1,4	5,2	5,0	−0,2
н-Бутан	9,7	36,7	35,9	−0,8

ра, можно рассчитать их суммарное количество. Это позволяет анализировать катализаты без предварительной дебутанизации, а также производить расшифровку этой части катализатов при дополнительной градуировке прибора по углеводородам состава C_1—C_4. С этой целью, в схему прибора была включена камера для запуска пробы газа *4* на рис. 1 при помощи шприца.

Специальными опытами было показано, что на описываемом хроматографе может быть достигнуто почти полное разделение предельных газообразных углеводородов состава C_1—C_4 и определено время выхода их от начала запуска пробы при температуре 20° и скорости водорода 50 *мл/мин.* На рис. 4 и в табл. 3 приведены результаты количественного анализа смеси этих газов, полученные на основании расчета хроматограммы по площадям пиков. Как видно из этих данных, результаты анализа смеси газов вполне удовлетворительны.

Помимо разделения смесей предельных углеводородов состава C_1—C_7, относящихся к различным классам, была установлена также возможность разделения и количественного определения компонентов в смесях некоторых непредельных углеводородов состава C_1—C_7 и их смесей с различными парафинами и нафтенами. Было изучено разделение изомерных метилциклопентенов и циклогексена, диметилциклопентенов, метилциклогексенов и их смесей. В табл. 4 и на рис. 5 приведены некоторые данные этих анализов.

На основании вышеизложенного можно сказать, что описанный прибор обладает большими возможностями по разделению многокомпонент-

Таблица 4

Углеводороды	Состав, весовые %%		Абсолютная погрешность, весовые %%
	взято	найдено	
н-Гексан	7,3	7,1	—0,2
Гексен-1	11,4	10,7	—0,7
Метилциклопентан	6,9	7,5	+0,6
1-метилциклопентен-1	12,4	12,0	—0,4
Циклогексан	15,9	16,2	+0,3
Циклогексен	17,4	17,0	—0,4
н-Гептан	14,6	14,9	+0,3
Гептен-1	14,1	14,6	+0,5

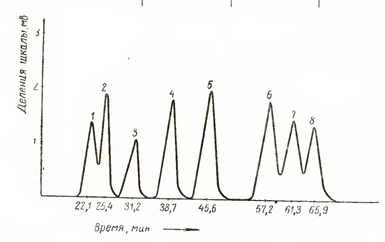


Рис. 5. Хроматограмма разделения смеси предельных и непредельных углеводородов состава C_6—C_7, температура — 50° С, скорость водорода — 60 *мл/мин*

1 — н-гексан; *2* — гексен-1; *3* — метилциклопентан; *4* — 1-метилциклопентен-1; *5* — циклогексан; *6* — циклогексен; *7* — н-гептан; *8* — гептен-1
Время соответствует максимуму пиков

ных смесей углеводородов различных классов состава C_1—C_7, прост в изготовлении и эксплуатации. Разработанная методика позволяет с достаточной точностью анализировать продукты различных реакций большой сложности, состоящие из углеводородов указанного состава и строения.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. T. James, A. J. P. Martin. „Biochem. J.". 50 (1952). С. 679.

2. Б. А. Руденко, С. С. Юфит, Л. Н. Иванова, В. Ф. Кучеров. «Изв. АН СССР». ОХН. 1960. № 7. С. 1147.

3. Д. А. Кондратьев, М. А. Марков, Х. М. Миначев. «Заводская лаборатория». 25 (1959) 11. С. 1301.

4. А. А. Жуховицкий, Б. А. Казанский, О. Д. Стерлигов, Н. М. Туркельтауб. «ДАН СССР». 123 (1958) 6. С. 1037.

А. В. АЛЕКСЕЕВА, К. А. ГОЛЬБЕРТ

Научно-исследовательский институт синтетических спиртов и органических продуктов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ЧИСТОМ ЭТИЛЕНЕ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

Для успешного протекания процессов полимеризации при производстве высокополимерных материалов чрезвычайно большое значение имеет чистота исходных продуктов. В частности, согласно техническим условиям на этилен, предназначаемый для получения полиэтилена, содержание в нем отдельных примесей не должно превышать сотых и тысячных долей процента. Высокие требования, предъявляемые к чистоте этилена, сделали необходимой разработку новых методов анализа примесей в этилене. Применяемые до последнего времени химические методы определения примесей в этилене длительны, трудоемки и в большинстве случаев не могут быть автоматизированы простым способом.

В основу разработки методики контроля чистоты этилена мы положили хроматографический метод. Очевидно, что определение микропримесей облегчается применением тех хроматографических методов, которые позволяют увеличивать концентрацию определяемого компонента в процессе разделения. К таким методам относится разработанный в Советском Союзе [1] хроматермографический метод.

Методика определения примесей в этилене была разработана на хроматермографе ХТ-2М [2], выпускаемом заводом Моснефтекип. Этот прибор снабжен достаточно чувствительным термохимическим детектором, основанным на принципе измерения теплоты сжигания газа на платиновой проволоке. Поэтому, естественно, на приборе ХТ-2М нельзя определять негорючие газы — кислород и двуокись углерода. Подбор условий проведения анализа осуществляли при ручной регулировке прибора. Анализируемую смесь газов вводили в колонку при помощи медицинского шприца типа «Рекорд».

В качестве сорбентов применяли активную окись алюминия, пропитанную раствором едкого натра (в количестве 3% от веса сухого сорбента) и диатомит, пропитанный дибутилфталатом (в количестве 30% от веса носителя).

Работа проводилась с искусственными смесями газов, приготовленными путем дозирования отдельных компонентов в этилен, очищенный от примесей. Чистоту очищенного этилена контролировали хроматермографическим методом.

На рис. 1,*а* и 1,*б* приведены хроматермограммы, полученные при анализе этилена до очистки и после очистки, соответственно. Эти хроматермограммы показывают, что в результате очистки получается этилен, содержащий только небольшие количества метана (0,02%) и, возможно, этан *.

Для приготовления смесей служили специально изготовленные из нержавеющей стали баллоны, емкостью 0,5 *л* [3]. Дозирование каждой

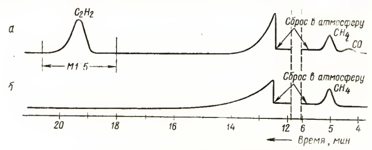


Рис. 1. Хроматермограмма этилена
а — неочищенного, *б* — очищенного.
Проба 20 *мл*. Пик ацетилена записан на пределе измерения компенсатора типа ЭПП-09 на всю шкалу 50 *мв*, а вся остальная часть диаграммы на пределе 10 *мв*

примеси в баллон осуществляли при помощи крестовидных кранов с разными объемами ходов. Полученная смесь перемешивалась при помощи металлической пластинки, перемещающейся вдоль оси баллона по направляющему прутку, приваренному ко дну баллона. Схема установки для приготовления смеси представлена на рис. 2.

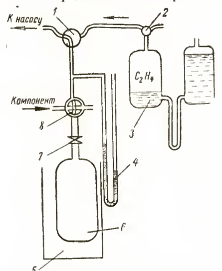


Рис. 2. Схема установки для приготовления смесей газов

1 и *2* — трехходовые краны; *3* — сосуд с этиленом и напорной склянкой; *4* — манометр; *5* — баня для охлаждения; *6* — баллон; *7* — игольчатый вентиль; *8* — крестовидный четырехходовой кран

* При объеме пробы в 20 *мл* порог чувствительности определения различных примесей в этилене составляет сотые и тысячные доли процента. При таком объеме пробы этан выделяется вместе с этиленом и поэтому не определяется.

Баллон *6* предварительно откачивали масляным вакуумным насосом. Наблюдение за откачкой вели по манометру *4*. Ход крана *8* промывали дозируемым компонентом, после чего соединяли его с баллоном. При этом газ, содержащийся в ходе крана, вымывали в баллон очищенным этиленом. Затем второй ход крана промывали новым компонентом и снова содержимое хода вымывали этиленом и т. д. После введения всех компонентов баллон при охлаждении наполняли этиленом из склянки *3*. Избыточное давление смеси в баллоне зависит от высоты уровней напорной склянки с запирающей жидкостью и от температуры охлаждающей бани. Приготовленные таким образом смеси перемешивались вращением баллончика вручную или на специальной вращалке.

Методика проведения опытов была следующей. Пробу газа вводили в хроматографическую колонку после установления стационарного режима работы прибора при заданной скорости подачи газа-носителя и комнатной температуре. Чтобы избежать перегорания плечевых элементов, газовый поток с колонки после выделения метана сбрасывали в атмосферу, минуя детектор (см. рис. 1). В момент времени, отвечающий концу выделения этилена, газовый поток снова направляли в детектор. Переключение газового потока осуществляли при помощи трехходового крана, вмонтированного между колонкой с дибутилфталатом и детектором. Компоненты на хроматермограмме идентифицировали по времени выделения индивидуальных компонентов или по увеличению пика при добавлении к смеси того или иного компонента.

Для нахождения оптимальных условий анализа варьировали сорбенты, размеры и число колонок, режим процесса разделения и напряжение на детекторе.

Было установлено, что при напряжении на плечевых элементах детектора, равном 1,9—2 *в*, не происходит сгорания метана. При этом на хроматермограмме образуется отрицательный пик. Увеличивая постепенно напряжение на плечевых элементах, нашли, что при 2,5 *в* происходит сгорание метана и детектор работает как термохимический, т. е. по теплоте сгорания. В связи с этим в начале опыта до конца выделения метана напряжение на детекторе поддерживали равным 2,5 *в*. После выделения метана на детекторе устанавливали напряжение равное 2 *в*.

При предварительном проведении опытов было найдено, что на окиси алюминия хорошо разделяются между собой и отделяются от этилена водород, окись углерода, метан, пропан и пропилен. Пик этана при больших объемах пробы (20 *мл*) перекрывается пиком этилена. При меньших объемах пробы этан и этилен выделяются раздельно, но этан не может быть обнаружен, так как его концентрация в этилене ниже порога чувствительности анализа. *н*-Бутан и ацетилен отделяются от пропилена, но не разделяются друг от друга. Для их разделения была последовательно присоединена вторая колонка с диатомитом, пропитанным дибутилфталатом.

В результате проделанной работы были найдены следующие оптимальные условия четкого отделения примесей друг от друга и от этилена: основная колонка, наполненная окисью алюминия, имеет длину 5 *м* и внутренний диаметр 4 *мм*, дополнительная колонка с диатомитом, пропитанным дибутилфталатом, имеет длину 1 *м* и диаметр 4 *мм*. Скорость подачи воздуха на колонку — 22 *мл/мин*, давление на входе в колонку — 0,8 *ати*. Основная колонка работает при постепенном повышении температуры от комнатной до 130°, при этом первый, второй, третий и четвертый обогревы колонки включаются соответственно на 2, 4, 6 и 8 минуте. Вторая колонка специально не обогревается. Напряжение на плечевых элементах в течение первых шести минут от начала ввода пробы, как

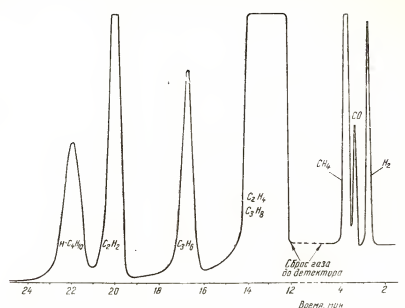


Рис. 3. Разделение примесей, содержащихся в этилене при объеме пробы газа 40 *мл*

уже было указано, поддерживается равным 2,5 *в*, а затем снижается до 1,9—2 *в*. С шестой по двенадцатую минуту от начала опыта, т. е. в момент выделения из колонки основного компонента — этилена, газовый поток до детектора выводится в атмосферу. Время, затрачиваемое на определение всех примесей, составляет 25 *мин*, при максимальном объеме пробы анализируемого газа 20 *мл*. При увеличении пробы до 40 *мл* пропан не отделяется от этилена (рис. 3).

Для установления предельных концентраций микропримесей, определяемых с достаточной точностью при объеме пробы, равном 20 *мл*, были приготовлены смеси с различной концентрацией микропримесей (см. табл. 1). Хроматограммы, полученные при анализе этих смесей, представлены на рисунках 4 (1—4), а площади пиков приведены в табл. 1. Площади пиков рассчитаны как произведение высоты пика h на его ширину a, измеренную на высоте, равной половине высоты пика.

Таблица 1

Компонент	Смесь № 1		Смесь № 2		Смесь № 3		Смесь № 4	
	концентрация, % (объемн.)	$h \cdot a$, $мм^2$	концентрация, % (объемн.)	$h \cdot a$, $мм^2$	концентрация, % (объемн.)	$h \cdot a$, $мм^2$	концентрация, % (объемн.)	$h \cdot a$, $мм^2$
Водород	0,040	136	0,020	84	0,015	54	0,0045	15
Окись углерода	0,040	96	0,020	50	0,014	35	0,0042	10
Метан	0,060	206	0,038	144	0,035	168	0,0110	38
Пропан	0,042	400	0,022	320	0,015	270	0,0045	63
Пропилен	0,042	590	0,022	440	0,014	320	0,0042	76
Ацетилен	0,040	490	0,020	299	0,015	230	0,0042	66
н-Бутан	0,040	945	0,020	570	0,015	432	0,0045	133

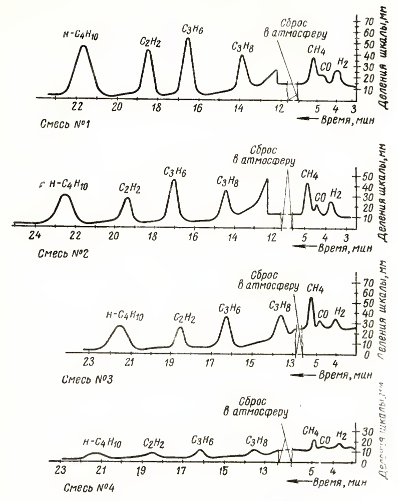


Рис. 4. Разделение примесей при разных концентрациях

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что при найденных условиях анализа надежно определяемые минимальные значения концентрации указанных выше компонентов составляют, примерно, 0,005% объемных.

По результатам опытов, проведенных с образцовыми смесями, построены градуировочные графики зависимости площади пика от количества компонента. Следует иметь в виду, что градуировочные кривые некоторых компонентов нелинейны даже в относительно узких интервалах изменений концентраций. При замене плечевых элементов необходимо проводить проверку градуировочных кривых, так как чувствительность этих элементов неодинакова. О воспроизводимости результатов анализа можно судить по данным трех параллельных опытов, приведенных в табл. 2. В первой и второй графах таблицы дан состав и концентрации компонентов (в объемн. %), в третьей, шестой и девятой графах даны величины площадей $h \cdot a$ пиков трех параллельных опытов, в четвертой, седьмой, десятой графах указаны концентрации C_i в объемн. %, вычисленные по площадям пиков и градуировочным кривым, в пятой, вось-

мой и одиннадцатой графах приведены значения ΔC_i — величины отклонений концентраций, рассчитанных по опытным данным от исходных концентраций. Эти данные показывают, что параллельные опыты воспроизводятся достаточно хорошо. Отклонения отдельных определений не превышают 10—15% отн.

Таблица 2

Компонент	C	$h \cdot a_1$	C_1	ΔC_1	$h \cdot a_2$	C_2	ΔC_2	$h \cdot a_3$	C_3	ΔC_3
Водород	0,015	55	0,014	0,01	50	0,013	0,002	48	0,012	0,002
Окись углерода	0,014	36	0,015	0,001	30	0,012	0,002	35	0,014	0,000
Метан	0,030	110	0,031	0,001	112	0,032	0,002	119	0,033	0,003
Пропан	0,015	216	0,013	0,002	216	0,013	0,002	250	0,016	0,001
Пропилен	0,014	280	0,013	0,001	263	0,012	0,001	272	0,012	0,002
Ацетилен	0,015	264	0,017	0,002	248	0,016	0,001	256	0,016	0,001
н-Бутан	0,020	410	0,019	0,001	420	0,018	0,002	465	0,020	0,000

* * *

Разработанная методика позволяет осуществлять непрерывный автоматический контроль чистоты этилена, предназначаемого для производства полиэтилена. Минимально определяемые концентрации примесей (окиси углерода, ацетилена, водорода и углеводородов C_1, C_3 и C_4) лежат ниже норм, предусмотренных техническими условиями на этилен. Продолжительность цикла определения всех примесей 25 *мин.*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб. «Успехи химии». 25 (1956) 7. С. 866.
2. А. А. Дацкевич, А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб «Заводская лаборатория». 25 (1959) 2. С. 210.
3. К. А. Гольберт, А. В. Алексеева. «Заводская лаборатория». 24 (1958) 6. С. 688.

М. Л. ВЛОДАВЕЦ, К. А. ГОЛЬБЕРТ,
Ф. Г. ЛЕЕНСОН, В. И. КОТМИН

Научно-исследовательский институт синтетических спиртов и органических продуктов

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ АНАЛИЗА АКРОЛЕИНА

В настоящем сообщении излагаются результаты работы по разделению и определению компонентов сложной смеси на простой хроматографической аппаратуре путем применения жидкой стационарной фазы, обладающей селективными свойствами.

Анализировался полученный контактным окислением пропилена акролеин-сырец и акролеин-ректификат. Акролеин-сырец состоит в основном из акролеина, незначительных количеств ацетона, пропионового альдегида и ацетальдегида. Акролеин-ректификат содержит, кроме основного продукта, следы пропионового альдегида и ацетона.

Таким образом, требовалось определить состав смесей веществ, близких по физическим (разница в температурах кипения 30°) и отчасти по химическим свойствам.

Литература по хроматографическому анализу такого типа смесей кислородсодержащих соединений довольно ограничена. Для разделения смесей альдегидов и спиртов Кейлеманс [1] рекомендует в качестве стационарной жидкой фазы использовать полярные вещества, например, триэтиленгликоль. Качественное разделение продуктов холодно-пламенного горения *н*-гексана было осуществлено Кириакосом и др. на полиэтиленгликоле-400. Был идентифицирован ряд альдегидов, кетонов и окисей олефинов [2]. На основании работы Теннея [3] и Келькера [4], определивших удерживаемые объемы веществ на различных жидких стационарных фазах, можно было ожидать, что наилучшее разделение указанных смесей произойдет при применении ββ′-тиодипропионитрила, ββ′-оксидипропионитрила и ββ′-иминодипропионитрила. С данными работ Таннея и Келькера можно познакомиться также в монографии Байера [5] и по таблицам удерживаемых объемов [6].

Экспериментальная часть. В основу конструкции хроматографического прибора была заложена обычная схема проведения анализа в изотер-

мических условиях с детектором, работающим по принципу сравнения теплопроводности двух потоков газа. Рабочая и стандартная камеры детектора были включены в поток газа-носителя параллельно (рис. 1). Хроматографическая колонка и детектор размещались в масляном термостате, температура которого поддерживалась с помощью реле и контактного термометра с точностью до 0,1° С. Конструкция хроматографа предусматривала возможную смену колонок.

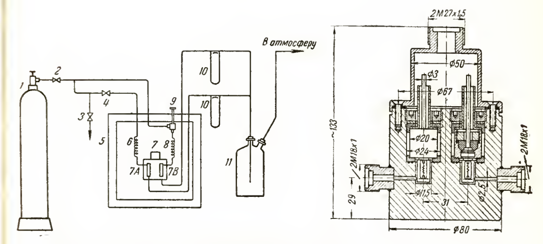


Рис. 1. Схема устройства хроматографического прибора
1 — баллон с водородом; *2* — редуктор; *3* — игольчатый вентиль для сбрасывания давления в приборе при введении пробы; *4* — вентиль для регулирования скорости потока газа в сравнительной камере приемника детектора (*7А*); *6* — теплообменник; *7* — приемник детектора; *7А* — сравнительная и *7В* — рабочая камеры детектора; *8* — хроматографическая колонка; *9* — тройник для введения проб; *10* — реометры, измеряющие скорости газа в рабочей и сравнительной камерах приемника детектора; *11* — буферная емкость (бутыль)

Рис. 2. Разрез приемника детектора, основанного на принципе сравнения теплопроводности двух газовых потоков

Детектор по теплопроводности (рис. 2) представлял собой латунный цилиндр с двумя проточными камерами, свободный объем каждой из которых равнялся 1,5 *см*³. В качестве плечевых элементов детектора были использованы готовые платиновые элементы от газоанализатора типа СГГ-2. Электрическая изоляция этих элементов от корпуса детектора и герметизация камер осуществлялись посредством тефлоновых прокладок и соответствующих зажимных гаек. Плечевые элементы включали в готовый блок источника питания газоанализатора СГГ-2. Регистрирующим прибором служил автоматический компенсатор типа ЭПП-09, переградуированный на диапазон измерений от нуля до одного милливольта.

Пробу анализируемого вещества вводили в прибор при помощи медицинского шприца через резиновую прокладку, находящуюся в тройнике *9* (рис. 1), который дополнительно обогревался электрическим током. Дополнительный электрический обогрев обеспечивал быстрое испарение введенной пробы вещества.

Твердый носитель изготовляли из дабужского трепела по методике, аналогичной способу изготовления теплоизоляционного кирпича [7]. Дабужский трепел измельчали в ступке и просеивали через сито с отверстиями 0,5 *мм*. Отсеянный материал тщательно перемешивали с опилками того же самого зернения, изготовленными из пробки. Трепел в отношении к опилкам брали как 6 : 4 (по объему). В смесь добавляли воду

до образования густого теста. Тесто протирали на лист фильтровальной бумаги через сито с отверстиями 5 *мм*. Образовавшиеся цилиндрики сушили на воздухе, а затем прокаливали в муфельной печи при 800° С в течение 3 *ч*. После прокаливания носитель измельчали в ступке и отсеивали на ситах. При приготовлении наполнителя для колонки использовали фракцию, собранную между ситами 0,075—0,25 *мм*. Эту фракцию отмывали от мелких пылинок декантацией дистиллированной водой, сушили при 80—100° С и пропитывали нелетучей жидкостью (жидкой стационарной фазой).

В качестве стационарных жидких фаз (пропиток) для разделения смеси акролеина, ацетона и пропионового альдегида были испытаны: триэтиленгликоль, смеси триэтиленгликоля с диоктилсебацинатом и ββ' — тиодипропионитрил (дициандиэтилсульфид). Первые два продукта являются широко распространенными пластификаторами; ββ' — тиодипропионитрил был синтезирован по методу [8]. Во всех случаях количество пропитывающей жидкости по отношению к твердому носителю составляло 20% по весу. Пропитку твердого носителя проводили при помощи растворов указанных жидкостей в подходящих легколетучих растворителях. Взвешенный на весах твердый носитель заливали раствором и давали растворителю испариться на воздухе. Затем носитель выдерживали в сушильном шкафу при 100° С в течение 6—8 *ч*.

Хроматографические колонки изготовляли из трубок нержавеющей стали длиной 5 *м*, сечением 4 *мм*. Колонки в несвернутом виде заполняли пропитанным твердым носителем. При заполнении колонку располагали вертикально. Уплотнение набивки производили постукиванием по колонке. После заполнения колонки свертывали на токарном станке в змеевик. Идентификацию веществ на хроматограмме производили по времени выделения, которое ранее было измерено для чистых веществ.

Количественный анализ смеси проводили методом внутреннего стандарта [2] *. Для расчета процентного содержания данного вещества в смеси пользовались формулой (1), основанной на предположении, что площадь, заключенная между выходной кривой и основной линией (площадь пика), пропорциональна количеству введенного вещества. Величину, пропорциональную площади пика, его вес, определяли вырезыванием соответствующего пика из хроматограммы и взвешиванием на аналитических весах. В формуле (1), поэтому, вместо площадей, подставлены пропорциональные им веса

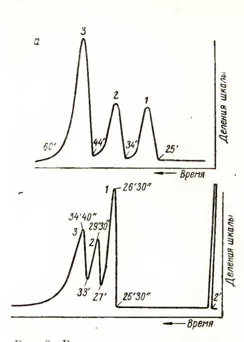
$$a = \frac{A \cdot b \cdot k}{B\,(100 - a)} \cdot 100, \qquad (1)$$

где a — содержание вещества в смеси, вес. %;
b — количество стандарта, добавленного к смеси, вес. %;
A — вес пика определяемого вещества;
B — вес пика стандарта;
k — градуировочный множитель, находимый по результатам анализов смесей известного состава.

Результаты эксперимента. Точность хроматографического анализа в первую очередь определяется полнотой разделения веществ, присутствующих в смеси. Полнота разделения сильно зависит от жидкости, которой пропитан твердый носитель.

На рис. 3,*а* и *б* представлены результаты опытов по подбору жидкой пропитки. Наилучшей жидкостью для разделения акролеина, пропионово-

* В русском переводе книги Кейлеманса [1] метод внутреннего стандарта назван методом метки (стр. 70—71).



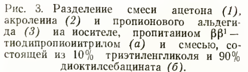
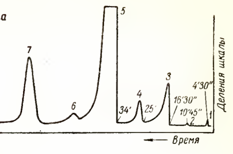


Рис. 3. Разделение смеси ацетона *(1)*, акролеина *(2)* и пропионового альдегида *(3)* на носителе, пропитанном $\beta\beta^1$ — тиодипропионитрилом *(а)* и смесью, состоящей из 10% триэтиленгликоля и 90% диоктилсебацината *(б)*.

Условия разделения: носитель — дабужский трепел, прокаленный при 800° С; зернение: 0,075—0,25 *мм;* длина колонки 5 *м,* диаметр 4 *мм*; скорость газа-носителя 40 *см³/мин;* температура 67° С; количество пропитки — 20% от веса носителя. Время указано в минутах и секундах



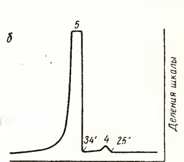


Рис. 4

а — хроматограмма акролеина-сырца Носитель пропитан $\beta\beta^1$-тиодипропионитрилом:

1, 2 — неидентифицированные примеси, содержащиеся в количествах, не превышающих 0,01 вес. %; *3* — ацетальдегид (3,79 вес. %); *4* — пропионовый альдегид (1,43 вес. %); *5* — акролеин; *6* — ацетон (0,84 вес. %); *7* — стандарт-толуол;

б — хроматограмма акролеина-ректификата (точка кипения 52° С)

4 — пропионовый альдегид (0,46 вес. %); *5* — акролеин.

Условия разделения при опытах *а* и *б* те же, что и для хроматограммы рис. 3; время указано в минутах и секундах

го альдегида и ацетона оказался $\beta\beta'$ — тиодипропионитрил (рис. 3,*а*). Частичное разделение смеси было достигнуто при применении в качестве пропитки смеси, состоящей из 10% триэтиленгликоля и 90% диоктилсебацината (рис. 3,*б*). Ни чистый триэтиленгликоль, ни его смеси с ди-

	1*		2*		3*		4*		5**		6**		7**	
	А	*Б*	*А*	*Б*	*А*	*Б*	*А*	*Б*	*А*	*Б*	*А*	*Б*	*А*	*Б*
Взято	4,68	3,88	5,31	5,36	6,35	6,23	10,35	10,20	32,64	32,32	33,15	32,5	33,4	34,9
Найдено . . .	4,88	4,26	5,55	5,34	6,10	5,74	9,75	9,10	32,50	33,40	33,20	32,80	33,0	35,0
Разность . . .	+ 0,20	+ 0,38	+ 0,24	+ 0,02	—0,25	— 0,49	—0,60	—1,10	— 0,14	+ 1,08	+ 0,05	+0,3	—0,4	+0,1
Погрешность, %% относительные . . .	+4,4	+ 10,0	+ 4,50	— 0,3	— 4,00	— 7,00	— 4,85	— 10,8	+ 0,43	+3,3	+ 0,15	— 0,90	— 1,20	+ 0,29

А — пропионовой альдегид; *Б* — ацетон.

* Остальное количество составляет акролеин.
** Смесь состояла из пропионового альдегида, ацетона и метилаля.

октилсебацинатом, содержащие свыше 10% триэтиленгликоля либо вовсе не делят эту смесь, либо разделение только намечается.

На рис. 4,*а* и *б* представлены хроматограммы акролеина сырца и акролеина-ректификата (точка кипения 52° С).

Для оценки погрешности анализа были проведены анализы искусственных смесей. Данные анализов этих смесей представлены в таблице. В качестве стандарта использовался метилаль. Градуировочные множители для ацетона и пропионового альдегида равнялись, соответственно, 0,88 и 0,975. Эти цифры являются средними значениями двадцати измерений.

Как видно из таблицы, погрешность определения пропионового альдегида составляет примерно 5% (отн.). Погрешность определения ацетона несколько выше из-за неполного разделения ацетона и акролеина (см. рис. 4,*а*). Она составляет 10%.

В заключение следует отметить, что после проведения на одной и той же колонке 200 анализов не было обнаружено ухудшения качества разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Кейлеманс. Хроматография газов.— Иностранная литература. М. 1959. С. 81.
2. С. Kyryacos, H. Menapace, C. Boord. „Anal. Chem.». **31** (1959) 2. С. 222.
3. H. Tenney. „Anal. Chem.". **30** (1958) 1. С. 2.
4. H. Kelker. „Angew. Chem.". **71** (1959). 6. С. 218.
5. E. Bayer. В кн.: „Anleitungen für die chemische Laboratoriumpraxis".— Hrsg. von H. Mayer-Kaupp. Bd. 10. Springer-Verlag. Berlin-Göttingen-Heidelberg. 1959. С. 112.
6. „J. Chromatography". 2 (1959) 5. С. D28.
7. П. П. Будников и др. Технология керамики и огнеупоров.—М. 1955. С. 418.
8. А. Н. Кост, В. Г. Яшунский. «Журнал общей химии». **23** (1953) 2. С. 230.
9. К. Филлипс. Хроматография газов.— Иностранная литература. М. 1958 С. 73.

Б. Г. БЕРЕЗКИН, В. А. ШАХРАЙ

Институт нефтехимического синтеза АН СССР

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ СОСТАВА C_5—C_7

Выяснение состава жидких углеводородов фракции C_5—C_7 представляет значительный интерес для нефтехимического синтеза. Поэтому разработка быстрых и высокоэффективных методик анализа наряду с разработкой приборов для автоматического контроля состава смесей этих углеводородов является актуальной задачей.

С увеличением числа атомов углерода в молекуле индивидуальные особенности соединений проявляются слабее, а число их изомеров резко возрастает. Это обстоятельство осложняет анализ жидких углеводородов.

Одно из первых мест в этой отрасли анализа прочно занимает хроматографический метод, осуществляемый в паровой фазе. Возможности метода могут быть оценены, исходя из следующих теоретических соображений.

Степень разделения Δ двух веществ, присутствующих в смеси паров в равных количествах, определяется [1] значением фактора разделения ξ и числом n теоретических тарелок хроматографической колонки

$$\Delta = 1 - 2e^{-2n}\left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1}\right)^2. \qquad (1)$$

Селективность разделения на стационарной жидкой фазе (СЖФ) характеризуется величиной фактора

$$\xi = t_2/t_1,$$

где t_2 и t_1 — время удерживания, соответственно, веществ *1* и *2*.

Так, например, из уравнения (1) следует *, что при $n = 2000$ для $\Delta = 0{,}5$ ξ должно быть равно 1,037. Такая же степень разделения для $\xi = 1{,}20$ может быть достигнута и при $n = 80$.

* Для обычной набивной хроматографической лабораторной колонки $n = 1000$—3000.

В общем случае отношение

$$\frac{\partial \Delta}{\partial \xi} : \frac{\partial \Delta}{\partial n} = 4n(\xi^2 - 1) \gg 1. \qquad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что разделительная способность хроматографической колонки, в основном, определяется используемой СЖФ. Роль СЖФ сохраняется и при увеличении числа теоретических тарелок колонки (в том числе и для капиллярных колонок).

Например, при $n = 1 \cdot 10^6$ для веществ со временем удерживания около 60 *мин* ширина пика составляет около 14 *сек*. Примем, что $t_{C_{11}}/t_{C_{12}} = 2{,}5$, тогда соединения состава C_{12} будут вымываться за время порядка 30 *мин*. Наибольшее возможное число полностью разделяющихся соединений составляет в этом случае $\frac{30\ мин}{14\ сек} = 130$. Между тем, общее число изомеров только парафиновых углеводородов состава C_{12} значительно превышает эту величину.

Приведенный пример показывает, что даже значительное увеличение числа теоретических тарелок колонки не обеспечивает полного разделения всех изомеров высших углеводородов, и поэтому, рациональный выбор СЖФ сохраняет свое значение и для колонок с большим числом теоретических тарелок.

Для отделения предельных соединений от непредельных рекомендуется [2] использовать в качестве СЖФ полярные соединения. Разумеется СЖФ должна быть практически нелетуча и устойчива при температуре опыта. Этим требованиям удовлетворяют поверхностно-активные вещества, относящиеся к числу соединений полярного характера. Для разделения предельных и непредельных углеводородов в качестве СЖФ нами был использован промышленный продукт ОП-7 (моющее средство), представляющий собою смесь соединений, условные структурные формулы [3] которых имеют вид

$O-(CH_2CH_2O)(CH_2CH_2OH)$ и $O-(CH_2CH_2O)(CH_2CH_2OH)$,

—R

R R

где R — алкильный остаток, содержащий 9—10 атомов углерода; $n = 6$—7.

Как следует из структурной формулы, ОП-7 является полифункциональной СЖФ, каждая молекула которой содержит эфирные группы, спиртовую группу, бензольное кольцо и углеводородный остаток. Строение ОП-7 позволяет предполагать, что оно может быть использовано как СЖФ для разделения органических соединений различных классов.

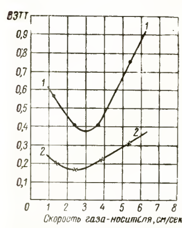
Проверка влияния индивидуальных особенностей отдельных партий продукта ОП-7 на его хроматографические характеристики, проведенная для проб двух различных партий ОП-7 по пикам изопентана, 2-метилпентана, 3-метилпентана, *н*-гексана, и *н*-гептана, показала, что относительное время удерживания практически не меняется от партии к партии продукта.

В последнее время опубликована работа [4], в которой описано применение моющего препарата (сочетание поверхностно-активного вещества анионного типа и наполнителя) в качестве набивки колонки для разделения углеводородов при высоких температурах. Применение моющего

вещества как СЖФ только при высоких температурах опыта не является оправданным и объясняется, по-видимому, высоким диффузионным сопротивлением в толстых пленках СЖФ на непористом наполнителе детергента при обычных температурах.

В процессе настоящей работы для уменьшения диффузионного сопротивления в жидкой пленке неионогенное моющее вещество ОП-7 наносилось на специальную крупнопористую подложку — диатомитовый кирпич, который обычно рекомендуется как носитель [5]. Опыты проводились на хроматографической установке обычного лабораторного типа с детектором по теплопроводности [6]. В качестве газа-носителя был использован гелий. Вещество ОП-7 наносилось на диатомитовый кирпич фракции 0,2—0,315 *мм* в количестве 0,2 от веса кирпича.

Для разделения была использована хроматографическая колонка длиной 5 *м* и внутренним диаметром 6 *мм*. Вначале были определены оптимальные условия опыта (скорость газа-носителя и температура). Зависимость величины, эквивалентной высоте одной теоретической тарелки (ВЭТТ), от линейной скорости газа-носителя при 20° для *н*-пентана и цис-пиперилена (веществ, резко отличающихся по времени выхода фракции C_5) изображена на рис. 1. Оказалось, что оптимальная скорость гелия соответствует величине порядка 35—40 *мл/мин*. Зависимость ВЭТТ от температуры при скорости 35 *мл/мин* приведена в табл. 1.



Зависимость величины, эквивалентной высоте одной теоретической тарелки (ВЭТТ), от линейной скорости газа-носителя (гелия) при 20° С

1 — *н*-пентан; *2* — цис-пиперилен

Таблица 1

Температура опыта, °С	ВЭТТ для *н*-пентана	ВЭТТ для цис-пиперилена
20	0,4	0,17
40	0,38	0,23
60	0,45	0,29

Так как с ростом температуры опыта уменьшается продолжительность анализа, но одновременно падает эффективность разделения, то оптимальной температурой для анализа углеводородов состава C_5 можно считать 40°.

Относительное время удерживания, с учетом «мертвого» объема колонки, для углеводородов состава C_5 на ОП-7 при температуре 40° С приведено в табл. 2 (время удерживания пентана = 1,00). Время удерживания транс- и цис-изомеров определено в предположении, что вначале вымывается транс-изомер.

Выяснение состава высоконепредельных амиленовых фракций представляет значительный интерес для нефтехимического синтеза. Методика

Таблица 2

Вещество	Относительное время удерживания (для *н*-пентана 8,8 *мин*)	Вещество	Относительное время удерживания (для *н*-пентана 8,8 *мин*)
Изопентан	0,85	цис-Пентен-2	2,05
3-Метилбутен-1	0,91	2-Метилбутен-2	2,25
н-Пентан	1,00	Изопрен	2,84
Пентен-1	1,53	транс-Пиперилен	3,65
2-Метилбутен-1	1,71	цис-Пиперилен	4,03
транс-Пентен-2	1,90		

Таблица 3

Вещество	Относительное время удерживания (для *н*-Гексана 26,5 *мин*)	Вещество	Относительное время удерживания (для *н*-Гексана 26,5 *мин*)
н-Пентан	0,30	цис-Гексен-2	1,51
2,2-Диметилбутан	0,65	транс-3-Метилпентен-2	1,50
2,3-Диметилбутан	0,71	цис-3-Метилпентен-2	1,68
2-Метилпентан	0,73	2-Метилгексан	1,95
3-Метилпентан	0,86	3-Этилпентан	2,29
н-Гексан	1,00	*н*-Гептан	2,47
Гексен-1	1,22	Гептен-1	3,01
транс-Гексен-2	1,35		

Таблица 4

Вещество	Относительное время удерживания (для *н*-Пентана 8,8 *мин*)	Вещество	Относительное время удерживания (для *н*-Пентана 8,8 *мин*)
Этан, этилен	0,06	Бутен-1	0,60
Пропан	0,18	транс-Бутен-2	0,77
Пропилен	0,34	цис-Бутен-2	0,89
н-Бутан	0,48	*н*-Пентан	1,00

хроматографического анализа смесей алкиленов с диолефинами подробно описана в работах [7] и [8].

Использование вещества ОП-7 позволило при анализе непредельных углеводородов состава C_5 резко снизить продолжительность анализа с 2—4 *ч* до 40 *мин* при разделении изопентана и 3-метилбутена-1.

На ОП-7 было исследовано также разделение углеводородов состава C_6—C_7. В табл. 3 приведены значения относительного времени удерживания углеводородов по отношению к гексану при 40°.

Время удерживания для углеводородов состава C_2—C_4 при 40° приведено в табл. 4.

Как следует из приведенных выше данных, при использовании вещества ОП-7 в качестве СЖФ достигается хорошее разделение предельных и непредельных углеводородов.

Качественной характеристикой полярности и селективности СЖФ может служить величина фактора разделения ξ для бензола (точка кипения 80,1°) и циклогексана (точка кипения 80,8°) [9]. Фактор разделения для этих соединений на ОП-7 при 80° равен 2,4. Отметим, что даже для СЖФ, рекомендуемой для разделения парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов [10], значение ξ не превышает 1,3. Следовательно, вещество ОП-7 может быть использовано и для разделения ароматических углеводородов.

Изложенные результаты показывают на примере моющего вещества ОП-7 перспективность использования неионогенных поверхностно-активных веществ в качестве стационарных жидких фаз в газожидкостной хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Struppe. „Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss.". Berlin. Klasse Chem., Geol. und Biol. 1959. № 9. C. 28.
2. Н. М. Туркельтауб. «Журнал физической химии». 31 (1957) 9. С. 2102.
3. ГОСТ 8433—57. Группа Л 21.
4. D. H. Desty, C. L. A. Harbourn. „Anal. Chem.". 31 (1959) 12. C. 1965.
5. J. Theron. Gas Chromatography. Acad. Press. New York. 1958. C. 31.
6. А. Кейлеманс. Хроматография газов.— Иностранная литература. М. 1959.
7. А. М. Бродский, К. П. Лавровский, Н. Н. Наймушин, В. Б. Титков, Е. Д. Филатова. «Химия и технология топлив и масел». 1959. № 3. С. 30.
8. А. А. Жуховицкий, Б. А. Казанский, О. Д. Стерлигов, Н. М. Туркельтауб. «ДАН СССР». 123 (1958) 6 С. 1037.
9. К. Филлипс. Хроматография газов.— Иностранная литература. М. 1958.
10. Д. А. Кондратьев, М. А. Марков, Х. М. Миначев. «Заводская лаборатория». 25 (1959) 11. С. 1301.

М. Б. МОШИНСКАЯ

Всесоюзный научно-исследовательский проектно-конструкторский институт комплексной автоматизации нефтяной и газовой промышленности ВНИИКАНЕФТЕГАЗ

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ХРОМАТЕРМОГРАФОВ ХТ-2М В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

ХТ-2М — первый советский универсальный автоматический хроматермограф — был разработан для целей газокаротажной службы *. Однако испытания первых приборов сразу же показали возможность более широкого их применения, и они были использованы не только в геофизических трестах — Нижневолжском, Краснодарском и Сталинградском, но и на двух московских заводах — нефтеперерабатывающем и сжижения природных газов.

Возможность применения приборов ХТ-2М во многих областях промышленности обусловила быстрое освоение их производства и значительный рост выпуска.

В Саратовском тресте «Нижневолгонефтегеофизика» имеется 12 приборов ХТ-2М. Экономический эффект от их внедрения составляет около 0,5 млн. руб. Благодаря применению этих приборов трест провел много работ практического значения (выявление газоносности и нефтеносности ряда месторождений) и исследовательского характера.

На Московском заводе сжижения природных газов весь контроль переведен на хроматермографический метод. Его применение обеспечило не только своевременность и быстроту контроля, но и на несколько порядков повысило чувствительность определения вредной для продуктов данного производства примеси — водорода. В результате, по данным завода, качество продукции значительно возросло: выпуск продукции 1-го сорта увеличился с 17 до 60%.

На Туймазинском газо-бензиновом заводе весь контроль с приборов фракционной разгонки был переведен на хроматермографический метод. Высвобожденный в результате этого штат лаборантов был переведен на другие работы.

---

* Более подробно о приборе ХТ-2М см. ст. А. А. Дацкевича. Хроматермографические газоанализаторы КБАТ» в настоящем сборнике.

Большая работа по внедрению хроматермографических анализаторов в практику производственного контроля проведена за последнее полугодие на Грозненском химическом заводе, где также широко применяются в качестве контрольной аппаратуры приборы ХТ-2М и проводятся работы по применению хроматермографов для регулирования технологических процессов.

Применение хроматермографов позволило вскрыть в ряде случаев ошибочность результатов субъективных химических методов контроля. Так, на одном химическом заводе, по данным цеха, в продукции содержалось 0,5% вредной примеси — бутиленов; хроматермографический метод позволил показать ошибочность этих определений и установить действительное содержание вредной примеси — порядка 6%.

Приборы ХТ-2М нашли применение также и на заводах синтетического каучука. На Ярославском заводе синтетического каучука прибор ХТ-2М за 8—10 *мин* успешно производит анализ всех углеводородов группы C_1—C_4, включая дивинил.

Широко применяются приборы ХТ-2М на заводах синтетического спирта, в частности на Саратовском. Центральная заводская лаборатория Новокуйбышевского завода синтетического спирта самостоятельно освоила и внедрила приборы ХТ-2М в цехах пиролиза и газораспределения.

Установка приборов ХТ-2М на некоторых заводах показана на рис. 1—3.

Рис. 1. Установка хроматермографов ХТ-2М на Московском нефтеперерабатывающем заводе

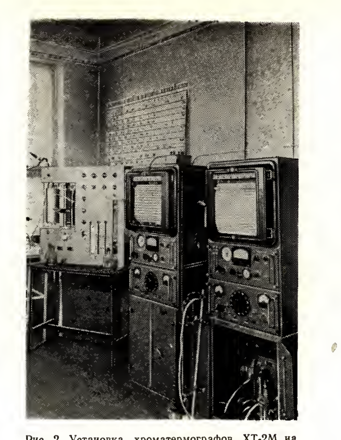


Рис. 2. Установка хроматермографов ХТ-2М на Московском заводе сжижения природных газов

Рис. 3. Хроматермограф ХТ-2М, установленный в Институте химической физики Академии наук СССР (Москва), автоматически осуществляющий циклический анализ состава пропанпропиленовой фракции

Широкие возможности хроматермографического анализа подтверждаются и иллюстрируются хроматермограммами, снятыми непосредственно на предприятиях с помощью прибора ХТ-2М (рис. 4—24).

Однако широкое внедрение выпущенных приборов ХТ-2М тормозится отсутствием планомерной подготовки специалистов-аналитиков и прибористов в области хроматографии. Для некоторого облегчения этой задачи в филиалах ВНИИКАНЕФТЕГАЗа — в городах Грозном, Октябрьске, Краснодаре — созданы специальные отделы хроматографической аппаратуры. Некоторые организации сами пытаются освоить приборы ХТ-2М. Отдельным это удается, другие же эксплуатируют приборы явно неудовлетворительно: подают в прибор чрезмерно большие дозы, неправильно сочетают режимы работы прибора и методы анализов, испытывают затруднения с поверкой и градуировкой приборов и т. д. В связи с этим попутно следует заметить, что хроматермограф ХТ-2М позволяет производить анализы не только исследуемых смесей, но и образцовых (контрольных) для градуировки и поверки.

Внедрению хроматермографов в эксплуатацию будет также способствовать непрерывно ведущаяся работа по улучшению качества изготовления приборов и усовершенствованию их конструкции.

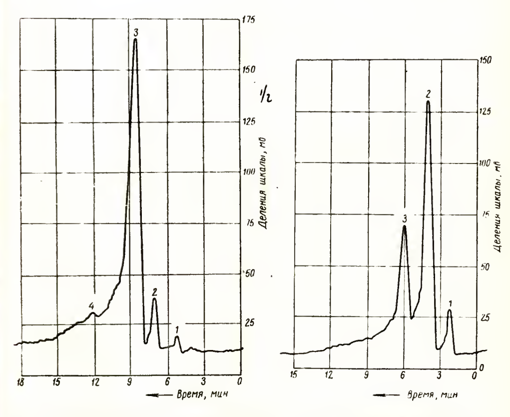


Рис. 4. Хроматермограмма разделения бутановой фракции (*н*-бутан ходовой). Туймазинский газобензиновый завод. Вся шкала 250 *мв*

1 — пропан, 0,62%; *2* — изобутан, 3,96%; *3* — *н*-бутан, 94,45%; *4* — *н*-пентан, 0,9%

Рис. 5. Хроматермограмма разделения бутановой фракции (изобутан ходовой). Туймазинский газобензиновый завод. Вся шкала 250 *мв*

1 — пропан; *2* — изобутан; *3* — *н*-бутан

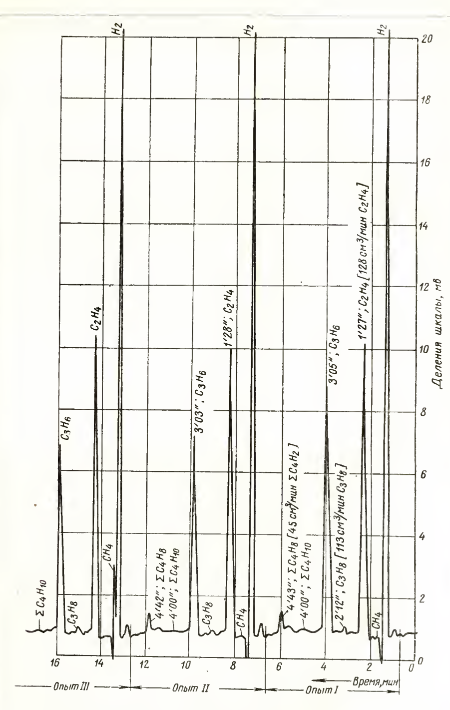


Рис. 6. Хроматермограмма разделения метано-водородной фракции (три последовательных опыта). Вся шкала 20 *мв;* дозировка автоматическая; уставка лабораторного автотрансформатора (ЛАТР), задающего нагрев разделительной колонки 108 *в* (изменение уставки 5,5 *в*); ток, соответствующий пику этилена, 33 *ма;* конечный ток 63 *ма.*

На диаграмме указаны расходы газа-носителя для различных пиков и время появления максимумов пиков от начала каждого из опытов

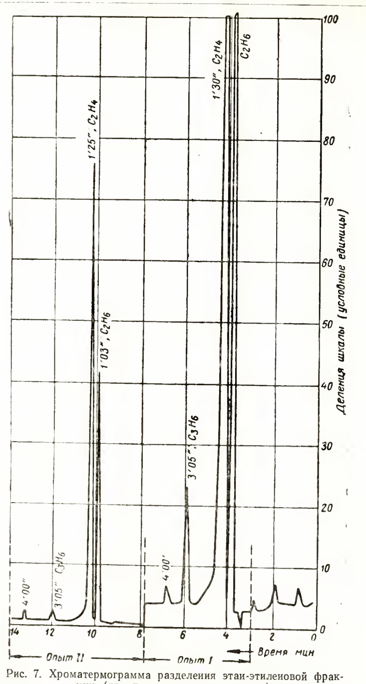


Рис. 7. Хроматермограмма разделеиия этаи-этилеиовой фракции (два последовательиых опыта).

Первый опыт — вся шкала 20 *мв*; второй — 250 *мв;* дозировка автоматическая; уставка лабораториого автотрансформатора (ЛАТР), задающего иагрев разделительиой колоики, 108 *в* (измеиеиие уставки 5,5 *в*); коиечиый ток 63 *ма*.

Начальиый расход газа-иосителя 123 *см*³/*мин;* коиечиый, отвечающий пику этаиа, 93 *см*³/*мин*.

На диаграмме указаио время появлеиия максимумов пиков от иачала каждого из опытов

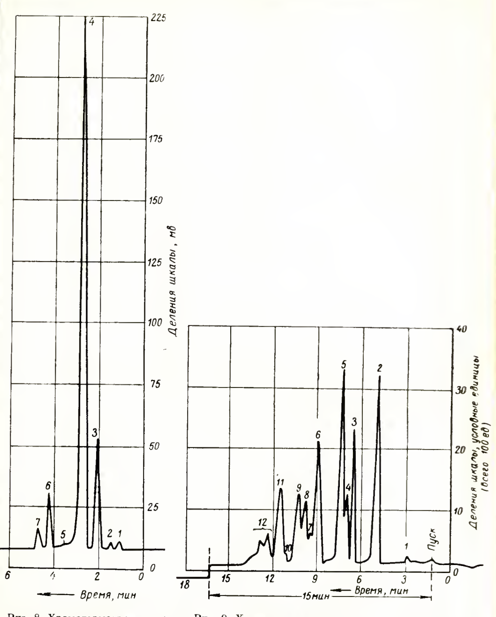


Рис. 8. Хроматермограмма разделения пропан-пропиленовой фракции. Вся шкала 250 *мв*

1 — этан; 2 — этилен, 0,3%; 3 — пропан, 15%; 4 — пропилен, 75%; 5 — *н*-бутан, 0,6%; 6 — сумма бутиленов, 6,4%; 7 — пентан, 2,4%

Рис. 9. Хроматермограмма остатка этановой колонны. Московский нефтеперерабатывающий завод. Газофракционирующая установка. Вся шкала 250 *мв*. Разделительная колонка: диаметр 4 *мм*, длина 3,5 *м*. Выдержка 15-минутного цикла по реле времени

1 — этан; 2 — пропан; 3 — пропилен; 4 — изобутан; 5 — *н*-бутан; 6 — бутилен-1 и изобутилен; 7 — цис-бутилен-2; 8 — транс-бутен-2; 9 — изо-пентан; 10 — триметилбутен-1; 11 — *н*-пентан; 12 — пентены (остальные, кроме поз. 10)

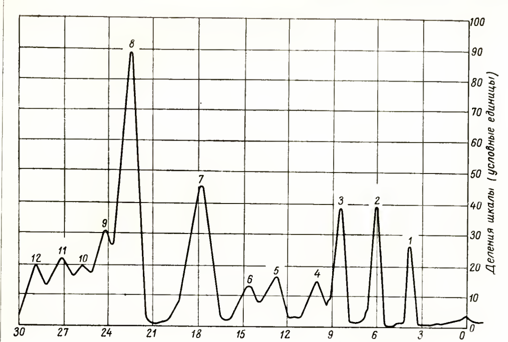
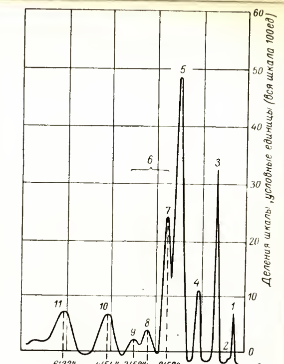


Рис. 10. Хроматермограмма верхнего продукта бутановой колонны. Московский нефтеперерабатывающий завод. Вся шкала 4 *мв*. Разделительная колонка: диаметр 6 *мм*, длина 5 *м*; набивка: кирпич, зернистость 0,5—1 *мм*; неподвижная фаза: дибутилфталат, 25% от веса кирпича. Работа в изотермическом режиме. Детектор по теплопроводности. Объем пробы (дозы) 5 *см*^{3}

1 — пропан, 4′ 30″; *2* — изобутан, 7′ 10″; *3* — *н*-бутан, 9′ 45″; *4* — бутен-1 и изобутилен, 11′ 10″; *5* — транс-бутен-2, 14′ 35″; *6* — цис-бутен-2; *7* — изопентан; *8* — *н*-пентан; *9* — пентан-1; *10* — 2-метилбутен-1, 29′0,2″; *11* — пентен-2, 30′ 40″; *12* — 2-метилбутен-2.
Время появления пиков указано от начала опыта



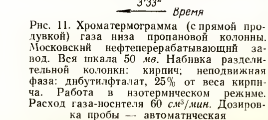


Рис. 11. Хроматермограмма (с прямой продувкой) газа низа пропановой колонны. Московский нефтеперерабатывающий завод. Вся шкала 50 *мв*. Набивка разделительной колонки: кирпич; неподвижная фаза: дибутилфталат, 25% от веса кирпича. Работа в изотермическом режиме. Расход газа-носителя 60 *см*^{3}/*мин*. Дозировка пробы — автоматическая

1 — водород и метан, 0′ 40″; *2* — этан, 0′ 50″; *3* — пропан и пропилен, 1′ 10″; *4* — изобутан, 1′ 50″; *5* — *н*-бутан, 2′ 28″; *6* — бутилены; *7* — 2′ 52″; *8* — 3′ 33″; *9* — 3′ 58″; *10* — изопентан, 4′ 54″; *11* — *н*-пентан, 6′ 22″. Время появления пиков указано от начала опыта

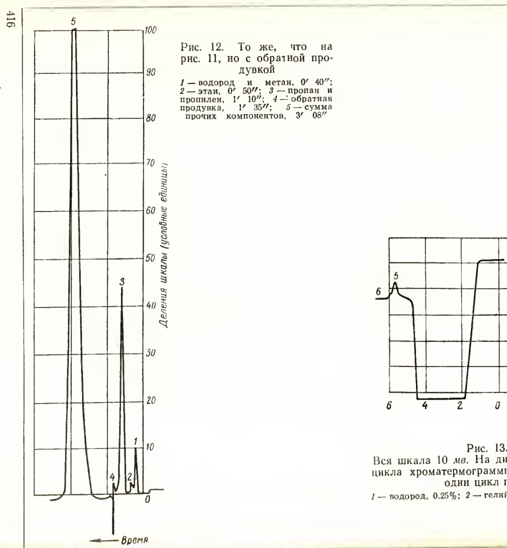


Рис. 12. То же, что на рис. 11, но с обратной продувкой

1 — водород и метан, 0′ 40″; *2* — этан, 0′ 50″; *3* — пропан и пропилен, 1′ 10″; *4* — обратная продувка, 1′ 35″; *5* — сумма прочих компонентов, 3′ 08″

Рис. 13. Хроматермограмма чистого гелия.

Вся шкала 10 *мв*. На диаграмме справа представлены два последовательных цикла хроматермограммы при неизменном содержании водорода; слева — один цикл при измененном содержании водорода

1 — водород, 0,25%; *2* — гелий, 99,75%; *3* — водород, 0,25%; *4* — гелий, 99,75%; *5* — водород, 0,07%; *6* — гелий, 99,93%

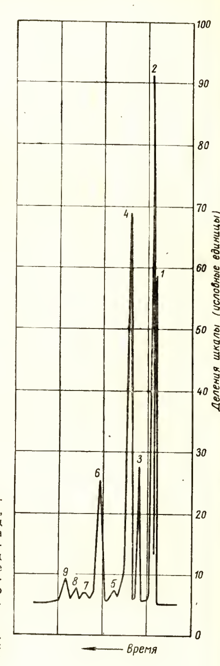


Рис. 14. Хроматермограмма газа пиролиза (до компрессора, сразу после печи, до осушеиия). Новокуйбышевский завод сиитетического спирта. Вся шкала 250 *мв*. Разделительиая колонка прибора ХТ-2М (трубка типа РК-7); расход газа-иосителя 60 *см*³/*мин*; давлеиие 0,8 *ати*. Уставка лаборатoриого автотрансформатора (ЛАТР), задающего нагрев разделительиой колоики, 140 *в*. Напряжеиие на мосте детектора 1,7 *в*.

Работа по шестимиичтному циклу

1 — водород; *2* — метан; *3* — этан; *4* — этилен; *5* — пропаи; *6* — пропилен; *7* — изобутан и *н*-бутан; *8* — сумма бутиленов; *9* — сумма пентанов

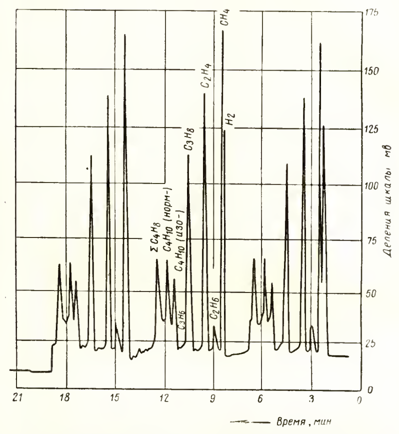


Рис. 15. Хроматермограмма газа пиролиза (три последовательных цикла). Новокуйбышевский филиал Научно-исследовательского института синтетических спиртов. Вся шкала 250 *мв*. Разделительная колонка прибора ХТ-2М (трубка типа РК-7); адсорбент: А59+3% NaOH (активная окись алюминия, обработанная 3% NaOH от веса адсорбента); расход газа-носителя — 130 *см³/мин;* давление — 0,8 *ати*. Уставка лабораторного автотрансформатора (ЛАТР), задающего нагрев разделительной колонки — 160 *в*. Напряжение на мосте детектора — 1,8 *в*. Работа по шестиминутному циклу

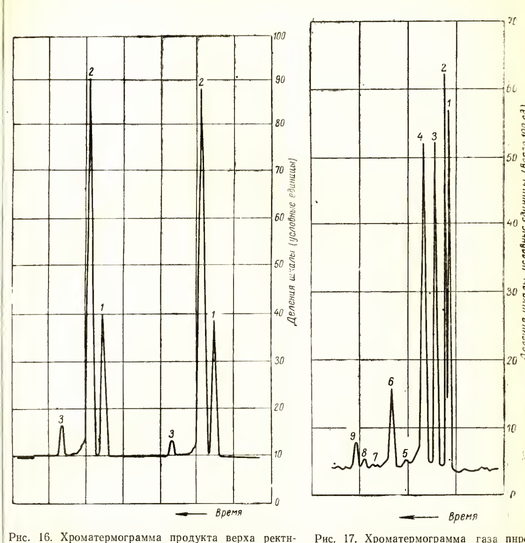


Рис. 16. Хроматермограмма продукта верха ректификационной колонны (состав продукта в объемных процентах: CH_4 — до 3, C_2H_6 — до 25, C_2H_4 — до 80, C_3H_6 — до 6). На диаграмме показаны два последовательных цикла. Цех грубого газоразделения Уфимского завода синтетического спирта. Вся шкала 250 *мв*. Режим опыта: давление газа-носителя (сжатого воздуха) — 1,5 *кГ/см²*, расход сжатого воздуха — 130 *см³/мин*, давление пробы газа — 0,05—0,075 *кГ/см²*, расход пробы газа — 250 *см³/мин*, ток максимальный — 60 *ма*, минимальный — 5 *ма*. Работа по шестиминутному циклу

1 — этан; *2* — этилен; *3* — пропан и пропилен

Рис. 17. Хроматермограмма газа пиролиза (средний состав в объемных процентах: водород — 11,9; метан — 31,8 окись углерода — 0,3; сумма этилена и ацетилена — 34,2; этан — 11,7; пропилен — 7,1; пропан — 1,5; углеводороды C_4 — 1,4; углеводороды C_5 и выше — 0,1 %).

Цех пиролиза Уфимского завода синтетического спирта. Вся шкала 250 *мв* Режим опыта такой же как и для хроматермограммы рис. 16

1 — водород; *2* — метан; *3* — этан; *4* — этилен; *5* — пропан; *6* — пропилен; *7* — *н*-бутан; *8* — бутилены; *9* — пентаны

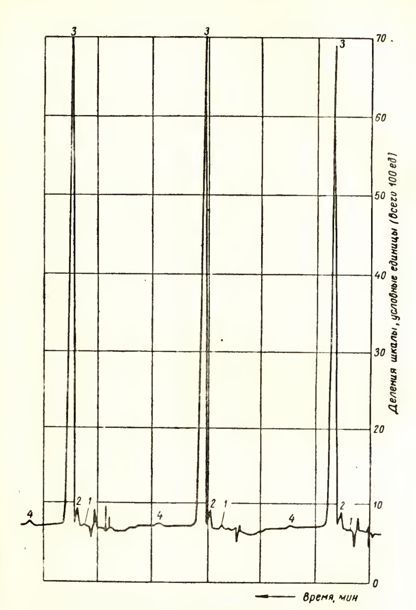


Рис. 18. Хроматермограмма циркулирующего газа (состав газа в объемиых процентах: C_2H_4 — до 98, C_3H_6 — до 1,7). На диаграмме показаиы три последовательных цикла.
Цех сиитеза этилена Уфимского завода синтетического спирта Вся шкала 100 *мв*. Режим опыта: давление газа-носителя (сжатого воздуха) — 1,45 *кГ/см²*, расход сжатого воздуха — 130 *см³/мин*, давление пробы газа — 0,05—0,075 *кГ/см²*, расход пробы газа — 130 *см³/мин;* ток максимальиый — 40·*ма*, миинмальиый — 5 *ма*. Работа по шестиминутному циклу.

1 — метан; *2* — этан; *3* — этилен; *4* — пропилен

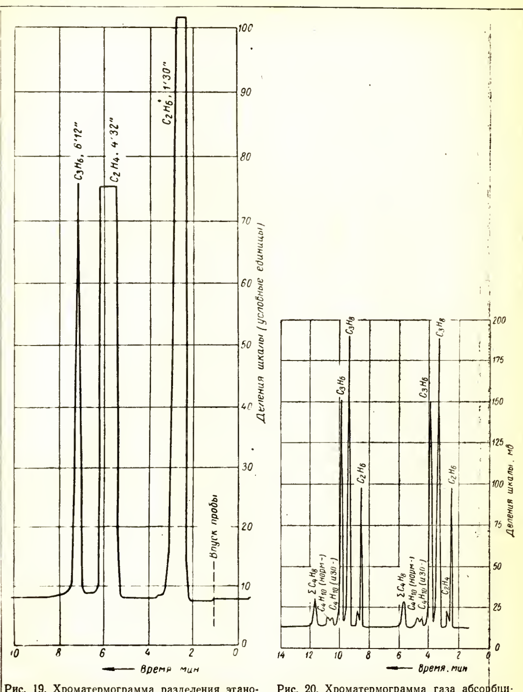


Рис. 19. Хроматермограмма разделения этановой фракции. Саратовский завод синтетического спирта. Вся шкала 20 *мв*

1 — этан, 1'30"; *2* — этилен, 4'32"; *3* — пропилен, 6'12". Время появления пиков указано от начала опыта

Рис. 20. Хроматермограмма газа абсорбционно-газофракционирующей установки № 2 (АГФУ-2) Новокуйбышевского нефтеперерабатывающего завода. Вся шкала 250 *мв* Разделительная колонка из трубки диаметром 2 *мм*, адсорбент-алюмогель. Работа по шестиминутному циклу

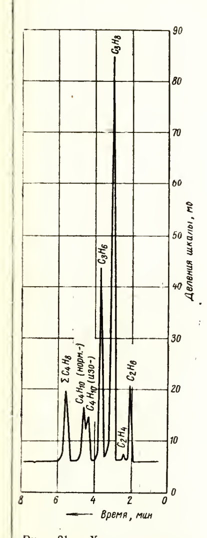


Рис. 21. Хроматермограмма пропан-пропиленовой фракции газа абсорбционно-газофракционирующей установки № 1 (АГФУ-1) Новокуйбышевского нефтеперерабатывающего завода. Вся шкала 100 *мв*. Разделительная колонка из трубки диаметром 2 *мм*, адсорбент НКЗ (Новокуйбышевского нефтеперерабатывающего завода).

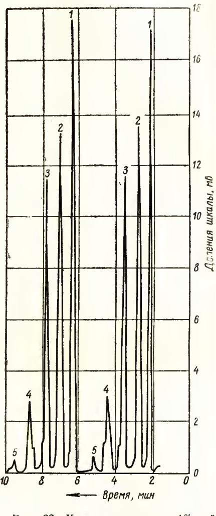


Рис. 22. Хроматермограмма 4%-ной смеси природного газа Туймазинского месторождения с воздухом (два последовательных цикла). Волжско-Уральский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института геофизики (ВУФ ВНИИгеофизика). Вся шкала 20 *мв*. Объем пробы 10 $см^3$. Разделительная колонка: диаметр 4 *мм*, длина 5 *м*, адсорбент: силикагель марки ШСК-57; температура колонки от 120 до 150°C

1 — метан, 0,89%; *2* — этан, 0,46%; *3* — пропан, 0,25%; *4* — *н*-бутан, 0,05%; *5* — *н*-пентан, 0,005%

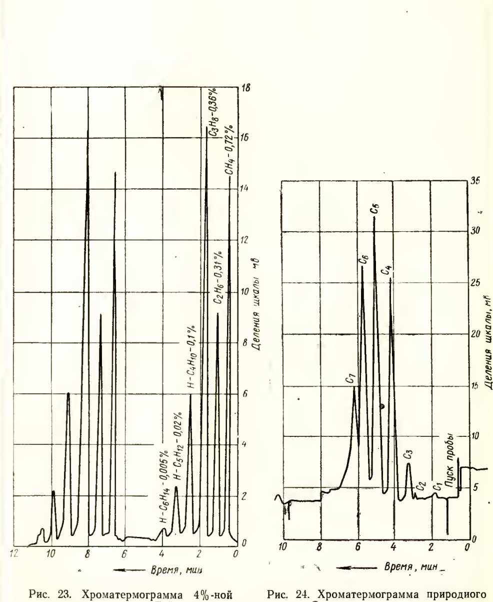


Рис. 23. Хроматермограмма 4%-ной смеси природного газа Туймазинского месторождения с воздухом (два последовательных цикла). Вся шкала 20 *мв*. Условия опыта те же, что для рис. 22

1 — метан, 0,72%; *2* — этан, 0,31%; *3* — пропан, 0,36%; *4* — *н*-бутан, 0,1%; *5* — *н*-пентан, 0,02%; *6* — сумма гексанов, 0,005%

Рис. 24. Хроматермограмма природного газа Саратовского месторождения. Трест «Нижневолгонефтегеофизика». Вся шкала 50 *мв*. Расход газа-носителя (воздух) 140 *см³/мин*; давление газа-носителя 1,5 *кГ/см²*; ток нагрева пробы объемом 10 *см³* — 150 *ма*. Напряжение на лабораторном автотрансформаторе (ЛАТР), задающем нагрев разделительной колонки, 150 *в*. Напряжение на мосте детектора 2,4 *в*. Дозатор стеклянный

Разрабатываются новые специализированные модификации хроматермографов *, в частности:

прибор ХТП-2 для анализа пирогаза в печах пиролиза;

прибор ХТП-2А для анализа высших гомологов ацетилена в ацетилен-концентрате.

приборы для определения изопентана в амиленах и изобутилена в пропан-пропиленовой фракции;

капиллярный хроматограф для анализа веществ с температурой кипения до 350° С;

теплодинамическая установка для непрерывного анализа.

Во ВНИИКАНЕФТЕГАЗе разработано переключающее устройство, обеспечивающее возможность использования одного хроматермографа для анализов фракций нескольких потоков, что существенно расширит область применения этих анализаторов и повысит экономичность их эксплуатации.

---

* См. вышеупомянутую статью А. А. Дацкевича.

*М. И. ЯНОВСКИЙ, Г. А. ГАЗИЕВ,
В. П. НИКИФОРОВ, М. Г. БАТРУКОВА,
В. С. КОРНЯКОВ, Ю. А. ГОЛАНТ*

Институт физической химии АН СССР

РАДИОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОТОЧНОГО ПРОПОРЦИОНАЛЬНОГО СЧЕТЧИКА И ИОНИЗАЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА НА ПРОМЕТИИ-147

Широкое использование радиоактивного углерода C^{14} для изучения механизма сложных химических превращений углеводородов вызвало необходимость развития быстрых и эффективных методов радиохимического анализа.

Лабораторией катализа Института физической химии Академии наук СССР — совместно с конструкторским бюро института — спроектирован и построен газо-жидкостный радиохроматограф — прибор для быстрого радиохимического анализа смесей радиоактивных углеводородов. Полный радиохимический анализ 8—10-компонентной газовой смеси, требующий даже при работе опытного исследователя нескольких дней, занимает на радиохроматографе не более 30—40 *мин*, т. е. столько времени, сколько длится сам процесс хроматографического анализа.

Сокращение времени анализа достигается сочетанием двух, включенных последовательно в газовую схему, высокочувствительных детекторов; один из детекторов непрерывно регистрирует концентрацию газообразных веществ, а другой — определяет радиоактивность в потоке.

Газовая схема радиохроматографа дана на рис. 1. Анализируемая смесь газов или жидкостей при помощи специального дозирующего приспособления — шприца *9* вводится в верхнюю часть хроматографической колонки *10*. Колонка перед началом опыта продувается газом-носителем (Ar, He, H_2, N_2 и др.), подаваемым из баллона *11*, через вентиль тонкого регулирования *1*, служащий регулятором скорости. После разделения компоненты смеси поступают в ионизационный детектор *18* и пропорцио-

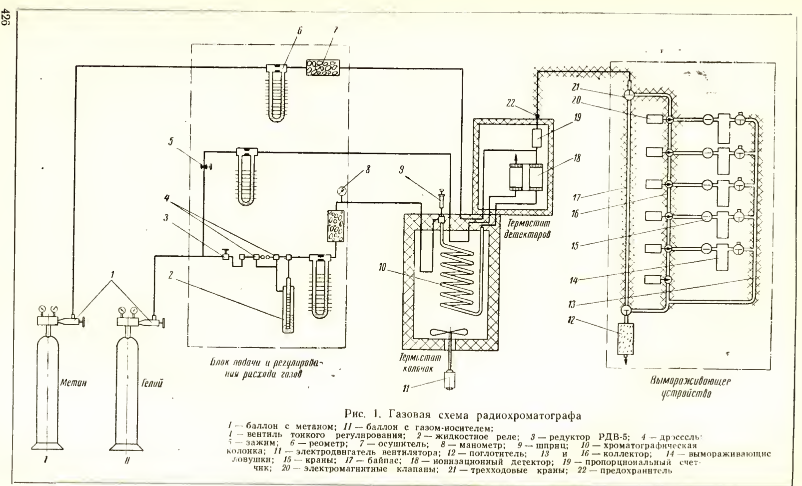


Рис. 1. Газовая схема радиохроматографа

I — баллон с метаном; II — баллон с газом-носителем; 1 — вентиль тонкого регулирования; 2 — жидкостное реле; 3 — редуктор РДВ-5; 4 — дроссель; 5 — зажим; 6 — реометр; 7 — осушитель; 8 — манометр; 9 — шприц; 10 — хроматографическая колонка; 11 — электродвигатель вентилятора; 12 — поглотитель; 13 и 16 — коллектор; 14 — вымораживающие ловушки; 15 — краны; 17 — байпас; 18 — ионизационный детектор; 19 — пропорциональный счетчик; 20 — электромагнитные клапаны; 21 — трехходовые краны; 22 — предохранитель

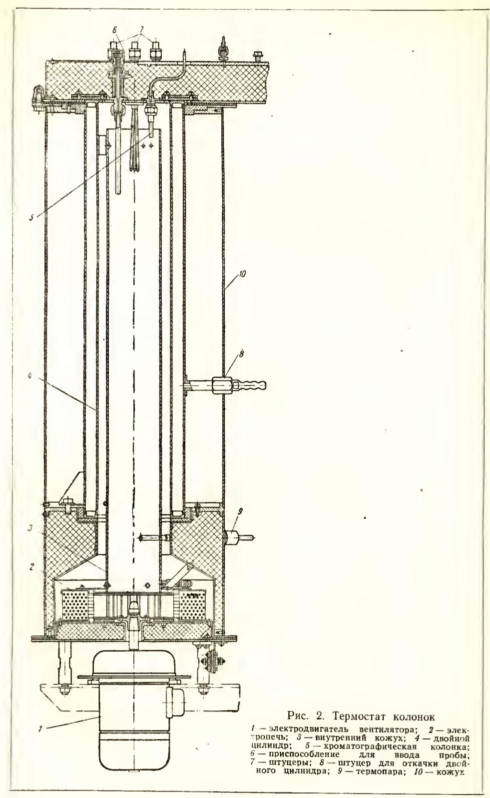


Рис. 2. Термостат колонок

1 — электродвигатель вентилятора; 2 — электропечь; 3 — внутренний кожух; 4 — двойной цилиндр; 5 — хроматографическая колонка; 6 — приспособление для ввода пробы; 7 — штуцеры; 8 — штуцер для откачки двойного цилиндра; 9 — термопара; 10 — кожух

нальный счетчик *19*. Сигнал ионизационного детектора через электрометрический усилитель ЭМУ-3 подается на многоточечный компенсатор ЭПП-09; сигнал пропорционального счетчика при помощи интегрирующей схемы измерителя скорости типа «Тюльпан» подается на тот же компенсатор. Для нормальной работы пропорционального счетчика к потоку газа, выходящего из ионизационного детектора, добавляется метан из баллона *1*.

Для термостатирования хроматографических колонок предусмотрен воздушный термостат колонок (рис. 2), а для термостатирования ионизационного детектора и пропорционального проточного счетчика — термостат детекторов (рис. 3).

Термостат колонок представляет собой цилиндр с двойными стенками, в нижней части которого расположены кольцевая электрическая печь и вентилятор, обеспечивающий интенсивное перемешивание. Термостат снабжен приспособлением для программного подъема температуры. Сигнал от термопары, помещенной в рабочем объеме термостата, подается на компенсатор ЭПП-09 с электрическим терморегулированием. Ско-

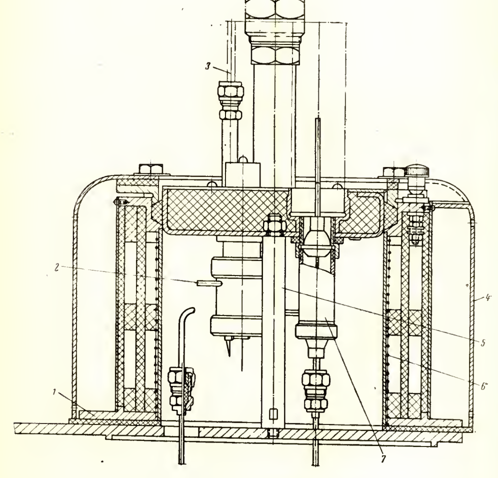


Рис. 3. Термостат детекторов

1 — корпус; *2* — ионизационный детектор; *3* — термопара; *4* — кожух; *5* — стойка для контактного термометра; *6* — электропечь; *7* — пропорциональный счетчик

рость подъема температуры задается скоростью перемещения контрольного индекса по шкале компенсатора при помощи недавно описанного специального устройства [1]. В рабочем объеме термостата может быть расположена спиральная хроматографическая колонка длиной до 25 *м* при диаметре трубки 5—7 *мм* (рис. 4).

Термостат рассчитан на работу при температурах 200—250° С. Быстрое охлаждение колонок в термостате осуществляется путем открытия

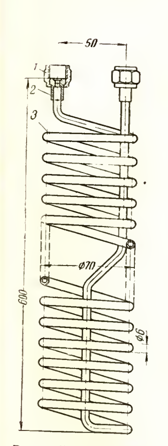


Рис. 4 Хроматографическая колонка

1 — гайка; *2* — ниппель; *3* — змеевик

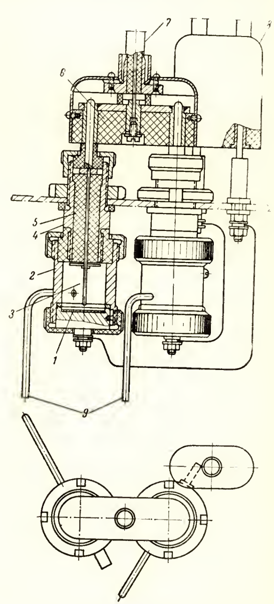


Рис. 5. Ионизационный детектор на прометии-147

1 — источник прометия-147; *2* — корпус; *3* — центральный электрод; *4* — охранное кольцо; *5* — изолятор (фторопласт); *6* — колодка; *7* — коаксиальный кабель; *8* — атулка для подаода напряжения; *9* — подаодящие трубки

заслонок, находящихся в нижней части термостата, и обдува колонок холодным воздухом, засасываемым при помощи вентилятора.

В верхней части термостата колонок расположены все вводные штуцеры, приспособленные для введения пробы, и термостат детекторов. В термостате детекторов расположены ионизационный детектор и пропорциональный счетчик. Регулирование температуры с точностью ±0,5° С обеспечивается контактным термометром и электронным реле.

Одним из основных элементов прибора является высокочувствительный ионизационный детектор на прометии-147 [2].

В отличие от описанного в литературе ионизационного детектора с источником Sr^{90}, в настоящей работе в качестве источника ионизирующего излучения использован P_m^{147}, нанесенный электролитически в виде тонкого оксидного слоя площадью 2 *см*^{2} и удельной радиоактивностью 1—3 *мкюри/см*^{2}. Период полураспада P_m^{147} составляет 2,7 года, а максимальная энергия β-частиц — 0,22 *Мэв*.

Ионизационный детектор, собранный по дифференциальной схеме, состоит из двух цилиндрических камер, показанных на рис. 5. В сравнительную камеру подается чистый газ-носитель, а в измерительную поступает газовый поток из хроматографической колонки. Источник P_m^{147} изолирован от рабочего объема камеры пленкой терилена толщиной 5 *мк*. Под действием β-частиц происходит ионизация газа в обеих камерах. Ионизационные токи направлены навстречу друг другу, и поэтому, когда через измерительную и сравнительную ячейки продувается газ-носитель, токи взаимно компенсируются. При появлении компонента ионизационный ток в измерительной камере изменяется и возникает падение напряжения на сопротивлении порядка $1{,}5 \cdot 10^9$ *ом*.

Этот сигнал подается на сетку электрометрической лампы усилителя ЭМУ-3 с выходом на ЭПП-09.

При работе в режиме ионизационного тока насыщения постоянная (т. е. величина, обратная чувствительности) детектора при продувке воздухом или азотом в качестве газа-носителя составляет $1 \cdot 10^{-9}$ *моль/см*^{3} · *дел*., что совпадает по абсолютной величине с порогом чувствительности детектора, так как колебания показаний прибора за счет наводок и других причин составляют менее одного деления шкалы. Применение аргона в этом случае повышает чувствительность в 5—7 раз.

Как было показано Ловлоком [3], использование инертного газа (например, аргона) в качестве газа-носителя приводит к возникновению, наряду с ионизованными атомами, большого числа возбужденных метастабильных атомов аргона, имеющих потенциал возбуждения (10,6 *эв*), относительно близкий к потенциалу ионизации (15,7 *эв*). Эти возбужденные атомы при столкновении с органическими молекулами ионизуют последние, тем самым резко увеличивая количество ионизованных органических молекул, что приводит к значительному увеличению как порога чувствительности, так и самой чувствительности детектора.

Количество этих метастабильных атомов можно регулировать напряжением, приложенным к камере или интенсивностью источника излучения.

На рис. 6 представлены кривые зависимости десятичного логарифма постоянной детектора (при работе с аргоном в качестве газа-носителя) от напряжения для четырех источников прометия-147 различной мощности от 50 до 0,3 *мкюри*. На этих кривых начальные участки, параллельные оси абсцисс, соответствуют постоянным детектора в режиме тока насыщения.

Как видно из рис. 7, в этой области чувствительность пропорциональна мощности источника. Отсюда можно сделать вывод, что при низ-

ких напряжениях для повышения чувствительности следует использовать более мощные источники.

Аналогичное положение будет и при использовании для продувки газов, не имеющих метастабильных возбужденных состояний. Максимальная постоянная для источника в 50 *мкюри* при напряжении 200 *в* составляет $3 \cdot 10^{-11}$ *моль/см³·дел.* При повышении напряжения постоян-

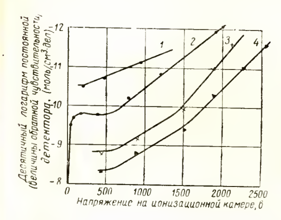


Рис. 6. Зависимость логарифма постоянной детектора от напряжения для источников различной мощности

1 — 50 мкюри; *2* — 10 мкюри; *3* — 1 мкюри; *4* — 0,3 мкюри

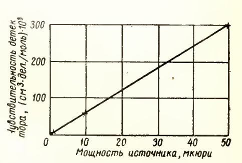


Рис. 7. Зависимость чувствительности детектора от мощности источника при работе в режиме тока насыщения

ная детектора возрастает (рис. 6), причем для слабых источников рост более резок, чем для мощных источников. Это, по-видимому, связано с тем, что нулевой ионизационный ток аргона при малых источниках является небольшим (порядка 10^{-10} *а*), и при повышении напряжения увеличение числа возбужденных атомов происходит гораздо быстрее, чем увеличение числа ионизованных атомов аргона. При напряжении 2000 *в* постоянная детектора для источника 10 *мкюри* составляет $8 \cdot 10^{-13}$ *моль/см³·дел.* Такого же значения постоянной можно добиться при мощности источника в 1 *мкюри* некоторым незначительным повышением напряжения (2200 *в*). Поэтому для работы пригодны источники в 1—3 *мкюри.*

Работа с сильными источниками при повышенном напряжении неудобна еще и потому, что при этом быстро наступают разряды (при большом нулевом токе). Уже при напряжении 1300 *в* была достигнута постоянная $3{,}2 \cdot 10^{-12}$ *моль/см³·дел.* Дальнейшее повышение напряжения приводит к разрядам в детекторе и срыву режима работы. Более перспективно для работы в пропорциональной области применение более мягких β- или α-излучателей небольшой мощности.

Преимуществом ионизационного детектора по сравнению с детектором по теплопроводности является устойчивость показаний при колебаниях температуры и скорости, а также высокие чувствительность и порог чувствительности.

Чувствительность детектора к алифатическим и ароматическим углеводородам оказалась одинаковой. Нами была отмечена пониженная чувствительность (примерно в два раза по сравнению с углеводородами) к хлорированным соединениям типа $CHCl_3$ и CCl_4, как в аргоне, так и в азоте (рис. 8).

Для измерения радиоактивности веществ в потоке, выходящем из детектора, используется проточный пропорциональный счетчик (рис. 9), который обеспечивает почти 100-процентную эффективность счета и возможность работы с весьма мягкими β-излучателями (например, с тритием, максимальная энергия β-спектра которого 0,0179 *Мэв*).

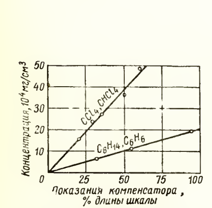


Рис. 8. Зависимость показаний от природы анализируемого газа. Газ-носитель — аргон

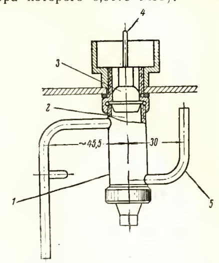


Рис. 9. Проточный пропорциональный счетчик

1 — корпус; *2* — нить; *3* — изолятор (фторопласт); *4* — вилка; *5* — подводящие трубки

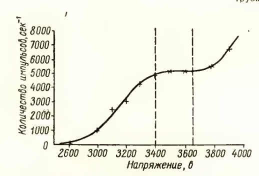
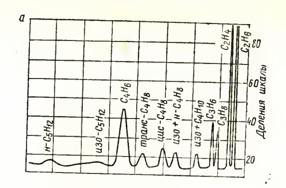


Рис. 10. Рабочая характеристика пропорционального счетчика. Плато — 3550 *в*

Счетчик представляет собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 15 *мм*, внутренние стенки которого хромированы и тщательно полированы. По оси цилиндра натянута вольфрамовая нить диаметром 40 *мк*. Изоляция нити от корпуса выполнена из фторопласта. Разборная конструкция счетчика обеспечивает возможность быстрой смены нити или очистки внутренней поверхности от радиоактивных загрязнений. Порог чувствительности пропорционального счетчика составляет 0,001—0,0005 *мккюри*.

На рис. 10 представлена рабочая характеристика пропорционального счетчика при продувке его чистым метаном. При добавлении газа-носителя (Ar, N_2, He, воздух) из хроматографической колонки величина плато счетчика почти не изменяется, а вся характеристика сдвигается влево, в область меньших напряжений, порядка 2500—3000 *в*.



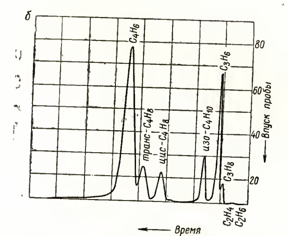


Рис. 11. Радиохроматограмма смеси радиоактивных и нерадиоактивных газов и паров (пик C_4H_6 относится к дивинилу)

а — запись концентрации веществ в потоке; *б* — запись активности веществ в потоке

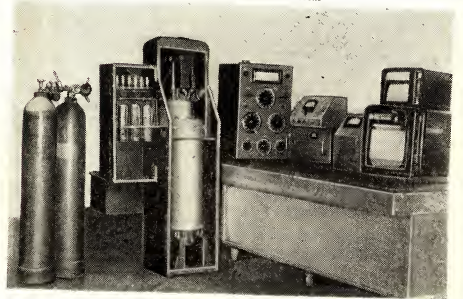


Рис. 12. Общий вид прибора

Нами замечено, что следы воды нарушают нормальный режим работы счетчика.

Типичная радиохроматограмма смеси радиоактивных и нерадиоактивных газов и паров (рис. 11) представляет собой две серии кривых: кривая *а* снята ионизационным детектором, а кривая *б* — пропорциональным проточным счетчиком. При условии равенства постоянных времени детектора и пропорционального счетчика каждому радиоактивному пику на кривой *а* соответствует пик на кривой *б*. Отношение площади пика кривой *б* к площади пика кривой *а* пропорционально удельной радиоактивности данного компонента.

Обычно в кинетике и катализе представляет интерес характер относительного измерения распределения удельной радиоактивности, и поэтому нет нужды в абсолютной градуировке прибора; если же в такой градуировке возникает необходимость, она легко может быть осуществлена запуском в разделительную колонку точно дозированного вещества с известной удельной радиоактивностью.

В приборе предусмотрен автоматический отбор фракций, выходящих из хроматографической колонки. Газовый поток, выходящий из пропорционального счетчика, поступает в распределительную систему вымораживающего устройства с магнитными клапанами (см. рис. 1), включение которых осуществляется по программе, задаваемой командным электропневматическим прибором КЭП-12у. Программу прибора КЭП-12у устанавливают по предварительно снятой хроматограмме.

Применение вымораживающего устройства позволяет осуществить дальнейшую идентификацию фракций методами инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрии, а также использовать прибор для препаративных целей. Общий вид прибора показан на рис. 12.

На описанном радиохроматографе в Институте физической химии АН СССР (лаборатория чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинского) выполнен ряд исследований, показавших перспективность применения радиохроматографии и хроматографии для решения самых различных проблем кинетики и катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Потехин. «Заводская лаборатория». 24 (1958) 2. С. 245.
2. С. Н. Озиранер, Г. А. Газиев, М. И. Яновский, В. С. Корняков. «Заводская лаборатория». 25 (1959) 6. С. 760.
3. J. Lovelock. „J. Chromatography". 1 (1958) 1. С. 35.

М. И. ЯНОВСКИЙ, А. И. ПОНОМАРЕВ

Институт физической химии АН СССР

КАПИЛЛЯРНЫЙ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФ

Наряду с созданием универсальных хроматографических приборов, снабженных рядом вспомогательных устройств, желательно наладить массовый выпуск портативных дешевых хроматографов, отличающихся высокой точностью и эффективностью разделения. Такая конструкция, основанная на использовании метода капиллярной газожидкостной хроматографии, разработана и испытана в Институте физической химии АН СССР.

Как известно, этот метод [1] состоит в том, что вместо колонки, заполненной носителем, пропитанным неподвижной фазой, анализ осуществляют в длинном капилляре (длиной от 20 до 300 *м*, и диаметром 0,2—0,35 *мм*), внутренние стенки которого смочены малолетучей жидкостью. Благодаря тому, что в такой колонке, образованной одним капилляром, отсутствует размытие полосы, обусловленное беспорядочным расположением многих капилляров, имеющихся в обычной набивной колонке, капиллярные колонки весьма эффективны; последнее обстоятельство облегчает выбор неподвижной фазы, поскольку в этом случае для разделения появляется возможность применения менее селективных жидкостей.

Применение капиллярной колонки имеет еще одно важное преимущество, приобретающее особенное значение при разделении соединений, химически активных, например кислородосодержащих. Гладкие стенки капилляра, смоченные неподвижной жидкостью, представляют собой идеальный «носитель», практически не взаимодействующий с разделяемыми компонентами.

Несмотря на явные преимущества капиллярной газожидкостной хроматографии перед обычной хроматографией в набивных колонках, она пока что еще не получила широкого распространения в лабораторной практике по следующим причинам.

Смоченная поверхность капиллярной колонки примерно на три порядка меньше поверхности смоченного твердого носителя. Поэтому, чтобы сохранить в обоих случаях примерно одинаковую толщину пленки (несколько микрон), капиллярная колонка должна содержать в тысячу раз меньшее количество жидкости, чем обычная.

Как известно [2], эффективность разделения зависит от количества вводимой пробы — чем меньше проба, тем выше эффективность разделения. Для достижения максимальной эффективности объем пробы $V_{пр}$ не должен превышать емкости тарелки

$$V_{пр} \leqslant 0{,}5 \sqrt{n}\,(V_г + K_1 V_ж),$$

где n — число теоретических тарелок;
$V_г$ и $V_ж$ — объем газа и жидкости на тарелке;
K_1 — коэффициент (или критерий) распределения.

Легко показать, что в случае капиллярной колонки объем пробы на 2—3 порядка меньше, чем при разделении на обычной колонке с набивкой. Отсюда вытекает, что для капиллярного хроматографа необходим детектор с чувствительностью, примерно на три порядка большей, чем в детекторах, обычно применяемых в хроматографии. Ввиду малых объемов системы и небольших скоростей потока объем детектора должен быть минимальным.

Авторами был сконструирован прибор, представляющий собой в известной мере компромисс между обычным хроматографом с набивными колонками и капиллярным хроматографом, описанным Голеем.

В качестве детектора был использован газоаналитический микроприемник по теплопроводности с чувствительными элементами из вольфрамовых проволочек, с объемом измерительной камеры 0,1 $см^3$ [3]. Чувствительность детектора по Портеру и Штроссу [4] составила 1500—2000 $мв \cdot см^3/мг$.

На рис. 1 приведена схема устройства капиллярного хроматографа. Основными его частями являются: капиллярная колонка *1*, длину которой можно легко менять в зависимости от аналитической задачи; детектор *6* и простейшее напускное устройство *3*. Колонка, детектор и на-

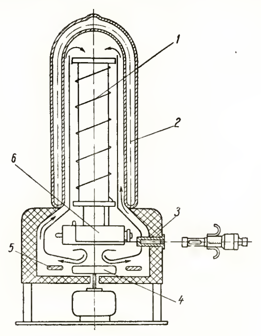


Рис. 1. Схема устройства капиллярного хроматографа

1 — квпиллярная колоика; *2* — теплоизоляцня (сосуд Дьюара); *3* — напускное устройство; *4* — вентилятор; *5* — иагреватель; *6* — детектор

пускное устройство заключены в воздушный термостат, имеющий нагреватель *5* и вентилятор *4*, приводимый в движение небольшим электродвигателем. Термостат изготовлен из штампованных деталей, а колонка заключена в обычный полулитровый сосуд Дьюара *2*. Нижняя часть термостата выполнена из двух коаксиально-симметричных чашек разного диаметра, пространство между которыми заполнено теплоизолирующим материалом. Габариты прибора 200 × 500 *мм*. Вес 3—4 *кг*.

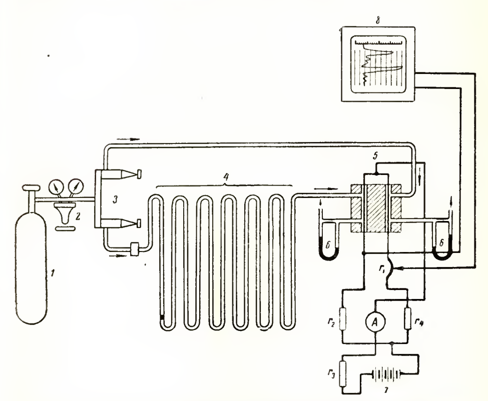


Рис. 2. Газовая и электрическая схема капиллярного хроматографа

1 — баллон с газом-носителем; *2* — редуктор давления; *3* — игольчатые вентили; *4* — хроматографическая колонка; *5* — приемник термокондуктометрического детектора; *6* — реометры на выходе; *7*—12-вольтовая батарея; *8* — самописец

Принципиальная измерительная и газовая схема прибора показана на рис. 2. Газ-носитель из баллона *1* через редуктор *2* и два игольчатых вентиля тонкой регулировки *3* попадает соответственно в хроматографическую колонку и, параллельно, в сравнительную камеру детектора *5*. Выход из колонки соединен с измерительной камерой детектора. На выходе из камер детектора установлены реометры *6*. Прибор работает обычно при расходах газа-носителя от 1 до 5 *см³/мин*. Детектор по теплопроводности включен в обычную мостовую схему, имеет два переменных сопротивления r_1 и r_3 для настройки схемы. Питание моста осуществляется от обычной 12-вольтовой батареи *7*. Сигнал приемника детектора подается непосредственно на вход компенсационного самописца *8* с низкоомным входом (типов ЭПП-09, ПС-01 и т. п.).

Благодаря небольшой тепловой инерции прибора и интенсивному перемешиванию воздуха практически не требуется специального терморегулятора. В более жестких условиях проведения анализа хромато-

граф может быть снабжен любым из обычно применяемых терморегуляторов. Температура термостата задается простым изменением переменного сопротивления, включенного последовательно с нагревателем. Контроль за температурой осуществляется обычным ртутным термометром, для которого предусматривается специальный карман. Внешний вид прибора представлен на рис. 3.

Первоначально при помощи вентиля тонкой регулировки устанавливают необходимый расход газа-носителя и включают питание моста и нагревателя. Через несколько минут прибор приходит в стабильное состояние, о чем свидетельствует неизменность положения основной линии самописца. Ввод газовых проб осуществляется медицинским шприцем на 1 *см*³. Жидкие пробы вводятся специальным капиллярным шприцем [5].

Анализ фракции до C_5 может быть проведен примерно за 1,5—2 *мин*, анализ петролейного эфира занимает 8 *мин* (рис. 4). Температура проведения опыта, хроматограмма которого показана на рис. 4, 30° С. Скорость газового потока 4 *см*³/*мин*. Эффективность колонки по наиболее

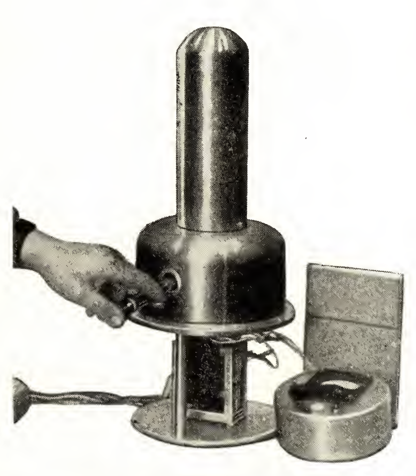


Рис. 3. Общий вид капиллярного хроматографа

удаленному пику при этих условиях составила около 8000—10000 тарелок на 20 *м* капилляра. При разделении более сложных смесей эффективность легко может быть доведена до 20—30 тысяч тарелок путем удлинения капиллярной колонки без дополнительного усложнения системы напуска и детектирования.

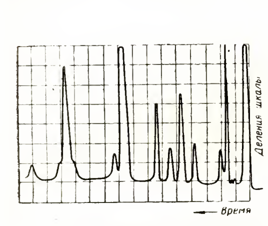


Рис. 4. Хроматограмма паров петролейного эфира

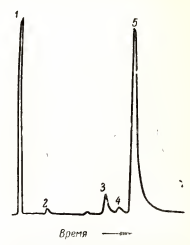


Рис. 5. Хроматограмма акролеина-ректификата. Температура 20° С. Длина колонки 20 *м*

1 — воздух; *2* — ацетальдегид; *3* — пропионовый альдегид; *4* — ацетон; *5* — акролеин

Как уже указывалось, использование капиллярного газо-жидкостного хроматографа особенно целесообразно в тех случаях, когда возможно взаимодействие реакционноспособной анализируемой смеси с твердым носителем обычной набивной колонки. Примером такого случая может служить качественный и количественный анализ продуктов, образующихся при каталитическом синтезе акролеина из пропилена путем окисления первого во второй на медном катализаторе, когда образуются жидкие продукты: акролеин, ацетальдегид, следы ацетона и газообразные CO и CO_2.

Накопленный сравнительно обширный экспериментальный материал по разделению кислородосодержащих соединений методами газо-жидкостной хроматографии относится в основном к разделению членов гомологических рядов — спиртов, кетонов, альдегидов и т. д., но не к разделению смесей веществ различной химической природы, хотя именно этот последний случай наиболее интересен в практическом отношении.

Сложность разделения таких смесей связана с необходимостью нахождения очень селективной неподвижной фазы, позволяющей делить близкокипящие соединения, принадлежащие к различным химическим классам. Другое затруднение при разделении кислородосодержащих соединений вызывается их большой реакционной способностью, вследствие чего они часто взаимодействуют с твердым носителем, пропитанным неподвижной жидкой фазой. Последнее приводит к размазыванию хроматографического пика и резкому падению эффективности разделения. Поэтому для разделения даже не очень сложных смесей приходится использовать длинные колонки, что увеличивает время анализа.

На рис. 5 представлена хроматограмма акролеина — ректификата, полученная на капиллярном газо-жидкостном хроматографе. Первый

пик соответствует воздуху, второй — ацетальдегиду, третий — пропионовому альдегиду, четвертый пик соответствует ацетону, большой пик — акролеину. Разделение проведено при 20° С на капилляре длиной 20 *м*, смоченном трибутилфосфатом. Содержание акролеина в проанализированном газе (определенное химически) составило 0,6% (объемн.).

Резкого повышения чувствительности прибора можно достичь, установив вместо катарометра микроионизационный детектор с источником β-излучения на прометии-147 или же пламенный ионизационный детектор *.

Вышесказанное показывает возможность успешной работы на упрощенной модели капиллярного газо-жидкостного хроматографа, в котором путем использования сравнительных толстых пленок жидкости на внутренней поверхности капилляра удается применить обычные методы детектирования и напуска.

Описанная конструкция хроматографа, благодаря простоте и дешевизне изготовления, в сочетании со сравнительно высокой эффективностью разделения и малым временем анализа во многих случаях может заменить громоздкие и дорогие приборы с набивными колонками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gas Chromatography. 1958. Ed. by D. H. Desty, Butterworth Scientific Publications. London. 1958.
2. А. Кейлеманс. Хроматография газов.— Иностранная литература. М. 1959
3. А. С. Пономарев. «Заводская лаборатория». В печати.
4. P. E. Porter, C. H. Deal, F. H. Stross. „J. Amer. Chem. Soc.". 78 (1956). 13. C. 2999.
5. А. С. Пономарев. «Заводская лаборатория». В печати.

* См. статьи в настоящем сборнике: М. И. Яновский и др. «Радиохроматографический анализ сложных углеводородных смесей» и т. д. и В. И. Калмановский и др. «Новые детектирующие устройства» и т. д.

И. А. ЛАВРОВ

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ АВТОМАТИЧЕСКОГО КОМПЕНСАЦИОННОГО МИКРОГАЗОМЕТРА С ИНДУКТИВНЫМ УРАВНОВЕШИВАЮЩИМ УСТРОЙСТВОМ

В СССР и за рубежом находит применение метод хроматографического анализа газовых смесей с использованием углекислоты в качестве газа-носителя и с непосредственным измерением объема фракций, выходящих из колонки после поглощения углекислоты щелочью. Этот метод отличается простотой и дает возможность получать сразу интегральную кривую, не требующую дальнейшей математической обработки для определения количественного состава газовой смеси.

Однако этот способ не получил широкого распространения ввиду отсутствия самопишущих приборов, способных достаточно точно регистрировать во времени выделение малых объемов газа. Визуальный же способ измерения объема компонентов исследуемой смеси очень трудоемок, так как он требует измерения и записи уровня щелочи в измерительной бюретке через каждые 15—30 *сек* с последующим построением графика анализа. Кроме того, визуальное измерение уровня щелочи часто производится с большой погрешностью вследствие образования слоя пены над мениском в измерительной бюретке.

В литературе описано несколько типов интегральных детекторов, регистрирующих объемы фракций, выходящих из хроматографической колонки. Однако такие детекторы обычно сочетаются с довольно сложным электромеханических устройством и обладают рядом недостатков, что и ограничивает их распространение.

В Институте органической химии АН СССР автором сконструирован компенсационный микрогазометр с индуктивным уравновешивающим устройством, предназначенный для записи во времени расхода (выделения или поглощения) малых количеств газа. Этот автоматический

микрогазометр был использован в качестве интегрального детектора для анализа газовых смесей методом адсорбционной хроматографии и методом газо-жидкостной хроматографии с применением углекислоты в качестве газа-носителя. Компенсационный микрогазометр также может быть использован в лабораторной практике как автоматическая газовая бюретка во всех тех случаях, когда необходима автоматическая регистрация объема выделяемого или поглощаемого газа (при кинетических измерениях, например, при изучении реакций гидрирования, для термического анализа и т. п.).

В связи с этим следует заметить, что до настоящего времени не было известно достаточно простой и надежной конструкции автоматической газовой бюретки. В описанных в литературе конструкциях бюреток обычно используется громоздкая с большой инерцией электромеханическая система для перемещения с помощью двигателя груши с жидкостью и электроизмерительная схема с реохордом или электроконтактным преобразователем. Вследствие загрязнения реохорда или контактов жидкостью, с которой они контактируют, работа прибора с течением времени ухудшается. Автоматические бюретки с использованием сильфонов не получили распространения преимущественно из-за недостаточно высокого качества последних, а также вследствие того, что они обеспечивают меньшую точность измерения.

Микрогазометр, разработанный в Институте органической химии АН СССР, свободен от этих недостатков. На базе этого микрогазометра был собран хроматографический газоанализатор. Он состоит из двух основных узлов:

а) анализатора — хроматографической колонки и поглотителя газа-носителя (углекислоты);

б) измерительного самопишущего прибора.

Исследуемая смесь газов после разделения в хроматографической колонке поступает в бюретку со щелочью, где происходит поглощение газа-носителя — углекислоты, после чего объем компонентов исследуемой смеси газов поочередно измеряются и записываются с помощью измерительного прибора (микрогазометра). Кривая изменения во времени t объема V газа, поступающего в измерительный прибор, носит ступенчатый характер (рис. 1). Ступени этой кривой ΔV_1, ΔV_2 и т. д. представляют собой в некотором масштабе объемы компонентов анализируемой газовой смеси, выраженные в абсолютных или относительных единицах.

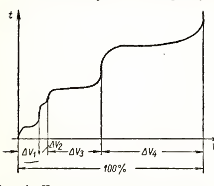


Рис. 1. Кривая изменения во времени *(t)* объема *(V)* газа, поступающего в измерительный прибор

Второй узел из числа двух упомянутых выше, т. е. измерительный прибор, отличается принципиальной новизной. Он представляет собой автоматический микрогазометр, в котором применен нулевой метод измерения — метод компенсации объема. Измеряемая величина — объем газа, выделяемого (или поглощаемого) в исследуемом объекте, сравнивается с объемом пространства, предоставленного для него в приемнике газа. Микрогазометр является, таким образом, прибором сравнения.

Указателем нуля, т. е. равенства сравниваемых величин, является измеритель малых разностей давления (микроманометр) с индуктивным преобразователем, используемым в качестве уравновешивающего устройства. Это устройство, работающее по дифференциально-трансформаторной схеме, автоматически производит изменение объема приемника газа в соответствии с величиной приращения объема газа, выделенного (или поглощенного) в иследуемом объекте, т. е. осуществляет автоматическую компенсацию объема.

Схема устройства хроматографического газоанализатора с поплавковым чувствительным элементом нулевого прибора показана на рис. 2. Газометр состоит из приемника газа *1*, U-образного жидкостного микроманометра *2*, индуктивного преобразователя *3*, реверсивного электродвигателя *6* типа РД-09, записывающего устройства *7*, синхронного электродвигателя *8* типа СД-54 для перемещения диаграммной бумаги записывающего устройства. Приемник *1* представляет собой трубку (стеклянную, из нержавеющей стали или из другого материала), согну-

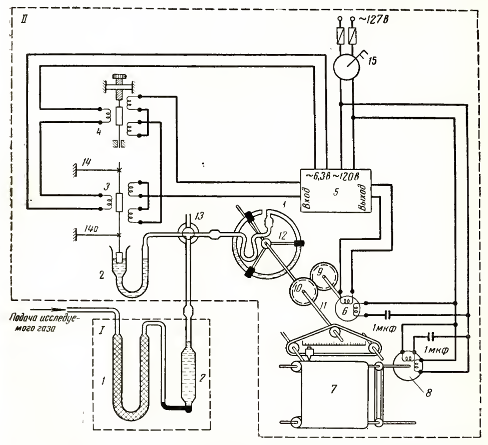


Рис. 2. Схема устройства хроматографического газоанализатора с поплавковым чувствительным элементом нулевого прибора.

I. Анализатор

1 — хроматографическая колонка; *2* — поглотитель углекислоты

II. Измерительный прибор

1 — приемник газа; *2* — U-образный манометр; *3* — индуктивный преобразователь; *4* — задатчик давления; *5* — усилитель; *6* — электродвигатель реверсивный РД-09; *7* — записывающее устройство; *8* — электродвигатель синхронный СД-54; *9*, *10* — шестерни; *11* — ведущий вал; *12* — обойма для закрепления приемника газа; *13* — крановый переключатель; *14* и *14 а* — пружинные подвески сердечника индуктивного преобразователя; *15* — тумблер

тую кольцом и заполненную до половины затворной жидкостью (ртуть, дистиллированная вода или иная жидкость). Правое колено трубки приемника с помощью гибкой резиновой трубки и трехходового кринового переключателя *13* соединяется с U-образным микроманометром *2* и с исследуемым объектом.

Указателем изменения давления (собственно нулевым прибором) является U-образный манометр *2* с индуктивным преобразователем *3*. Он представляет собой U-образную стеклянную трубку, наполненную дистиллированной водой, ртутью или иной жидкостью. В левое колено помещается стеклянный поплавок, соединенный с сердечником индуктивного преобразователя.

Индуктивный преобразователь — это трансформатор, имеющий одну первичную и две вторичные обмотки. Обмотки выполняются в виде катушки, состоящей из трех секций. В середине наматывается первичная обмотка, по краям — вторичные обмотки. Сердечник индуктивного преобразователя подвешен на упругих подвесках *14* и *14а* из стальных или бронзовых лент, толщиной 0,2 *мм*, дающих возможность сердечнику свободно, без трения, перемещаться вдоль оси катушки индуктивного преобразователя при изменении давления в исследуемом объекте. Точно такой же трансформатор, но с меньшим числом витков, представляет собой катушка задатчика давления *4*. Ее сердечник перемещается с помощью регулировочного винта. Первичные обмотки индуктивного преобразователя и катушки задатчика давления соединяют последовательно и подключают к источнику переменного тока. Таким источником является обмотка на 6,3 *в* силового трансформатора электронного усилителя *5*. Вторичные обмотки индуктивного преобразователя и задатчика давления включают также последовательно и попарно навстречу друг другу, как это показано на схеме рис. 2. Их суммарное напряжение подается на вход усилителя *5*, управляющего реверсивным двигателем *6*. Суммарное напряжение, индуктируемое во вторичных обмотках индуктивного преобразователя *3*, зависит от положения его сердечника. Точно так же суммарное напряжение, индуктируемое во вторичных обмотках катушки задатчика давления *4*, зависит от положения его сердечника, устанавливаемого от руки винтом.

Измерительная схема находится в уравновешенном состоянии, когда суммарное напряжение вторичных обмоток индуктивного преобразователя и вторичных обмоток катушки задатчика давления равно нулю.

Работа микрогазометра протекает следующим образом. Если произошло выделение газа в исследуемом объекте, давление в нем, в приемнике газа *1* и в правом колене U-образного манометра *2* повысится. Благодаря этому сердечник индуктивного преобразователя *3* U-образного манометра *2* поднимается. Напряжение, подаваемое на вход усилителя *5*, уже не будет равно нулю, электродвигатель *6* придет во вращение и будет вращать приемник газа *1* против часовой стрелки, увеличивая объем пространства в правом колене приемника, до тех пор, пока не восстановится заданное давление, при котором сердечник преобразователя U-образного манометра, опускаясь, займет прежнее положение, соответствующее равновесному состоянию дифференциально-трансформаторной схемы.

Давление при вращении приемника газа может восстановиться, т. е. стать снова прежним, заданным (при котором отсутствует сжатие или разрежение), лишь в том случае, когда приращение объема пространства в правом колене приемника газа окажется равным объему газа, поступившего под колокол, т. е. когда наступит компенсация объема. Но приращение объема пространства в правом колене приемника газа при

постоянном давлении пропорционально углу поворота приемника, а следовательно, пропорционально перемещению указателя прибора и каретки пишущего устройства *7*, кинематически связанных валом *11* и обоймой *12* с приемником газа. Таким образом, газометр запишет в некотором масштабе объем поступившего в приемник газа. Аналогично прибор запишет расход газа в случае его поглощения. Давление в приемнике газа при этом автоматически поддерживается постоянным, причем, как уже было сказано, значение давления можно задавать задатчиком давления *4*.

Точность измерения при нулевом методе определяется чувствительностью нулевого прибора, фиксирующего отсутствие изменения давления, и точностью калибровки прибора сравнения — приемника газа.

Примененный здесь нулевой прибор позволяет производить измерения с достаточно высокой точностью, поскольку порог чувствительности индуктивного преобразователя U-образного манометра равен 0,01 *мм* вод. ст. На изменения давления менее 0,01 *мм* вод. ст. прибор не реагирует. Изменение давления в приемнике на 0,01 *мм* вод. ст. соответствует изменению объема газа в приемнике на $1 \times 10^{-4}\%$ суммарного объема приемника газа вместе с соединительными линиями и объ-

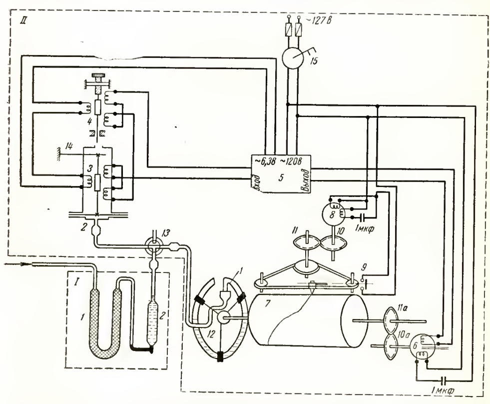


Рис. 3. Схема устройства хроматографического газоанализатора с мембранным чувствительным элементом нулевого прибора.

I. Анализатор

1 — хроматографическая колонка; *2* — поглотитель углекислоты

II. Измерительный прибор

1 — приемник газа; *2* — мембранный манометр; *3* — индуктивный преобразователь; *4* — задатчик давления; *5* — усилитель; *6* — электродвигатель реверсивный РД-09; *7* — записывающее устройство; *8* — синхронный электродвигатель; *9* — концевой выключатель синхронного двигателя (срабатывает от каретки пера записывающего устройства); *10, 11* и *10 а, 11 а* — две пары шестерен; *12* — обойма для закрепления приемника газа; *13* — крановый переключатель; *14* — пружинная подвеска сердечника индуктивного преобразователя; *15* — тумблер

емом рабочего пространства исследуемого объекта (см. приложение в конце статьи).

Ввиду очень хорошей пороговой чувствительности нулевого прибора, точность измерения в основном определяется точностью калибровки, равной 0,2% объема приемника газа. Последняя цифра справедлива при условии постоянства окружающей температуры и атмосферного давления, так как их изменения вызывают дополнительную погрешность. Поскольку анализ длится сравнительно недолго (30—40 *мин*), эти изменения и погрешность, вызванная ими, не могут быть большими.

Самопишущий компенсационный микрогазометр может быть изготовлен на базе серийного электронного компенсатора (потенциометра) типа ЭПП-09. Переделка компенсатора проста и заключается в установке на валу реохорда приемника газа, в монтировке U-образного манометра и выполнении соединений в соответствии со схемой рис. 2. При этом все основные узлы прибора (усилитель, записывающее устройство, механизм перемещения диаграммой бумаги) сохраняются без изменений.

Был сконструирован и изготовлен также микрогазометр в ином конструктивном оформлении, не на базе компенсатора ЭПП-09. Схема его показана на рис. 3. Он состоит из тех же основных узлов, что и прибор, показанный на рис. 2, но конструктивно оформлен иначе. Микрогазометр, изображенный на рис. 3, имеет следующие особенности.

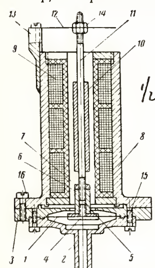


Рис. 4. Мембранный микроманометр с индуктивным преобразователем (нулевой прибор)

1 — мембрана резиновая; *2* — камера; *3* — кольцо; *4* — диск; *5* — шайба; *6* — соединительная гайка; *7* — контргайка; *8* — корпус индуктивного преобразователя; *9* — катушка преобразователя; *10* — сердечник преобразователя; *11* — шток; *12* — пружина; *13* — стойка; *14* — гайки; *15* и *16* — крепежные винты

1. В качестве нулевого прибора, вместо U-образного, применен мембранный манометр, также с индуктивным преобразователем. Схема его показана на рис. 4. Чувствительным элементом здесь является резиновая мембрана толщиной 0,25 *мм,* разделяющая полость камеры манометра на две части. Нижняя часть камеры соединяется с приемником газа, а верхняя — с атмосферой. Перемещение мембраны передается сердечнику индуктивного преобразователя. В процессе автоматического регулирования давления и записи объема мембрана всегда занимает положение, близкое к нулевому, и выводится из этого положения лишь на короткие промежутки времени в моменты нарушения равновесия системы. Такой режим работы мембраны обеспечивает длительную сохранность порога чувствительности нулевого прибора.

2. Для регистрации в самописце применена баритованная бумага (фотоподложка), которая позволяет производить запись не чернилами, а латунной иглой. Латунная игла дает более тонкую линию в сравнении с записью чернилами, что позволяет значительно повысить точность отсчета.

3. Приемник газа, показанный на рис. 3, в отличие от газометра, представленного на рис. 2, не имеет кинематической связи с пером самописца; он укреплен непосредственно на валу барабана пишущего устройства *7*. Изменение объема кольцевого приемника газа пропорционально углу поворота приемника и, следовательно, пропорционально углу поворота барабана с диаграммной бумагой. Таким образом, измеряе-

мый объем характеризуется в данном приборе не отклонением пера самописца, как в большинстве самописцев, а углом поворота барабана с укрепленной на нем диаграммной бумагой. При диаметре барабана 185 *мм* этим путем получена увеличенная шкала объемов, равная в развернутом виде 580 *мм* при меньших габаритах прибора.

4. Перо самописца кинематически связано с синхронным двигателем *8* и перемещение пера, таким образом, пропорционально времени. Изменением передаточного отношения системы шестерен *10—11*, передающих вращение от синхронного двигателя ведущему ролику, можно задавать одну из пяти скоростей перемещения пера и, тем самым, менять масштаб шкалы времени.

Все перечисленное позволило увеличить точность записи объема и довести ее до 0,1%. Микрогазометр имеет сменные приемники газа различных объемов (5, 20, 150 и 300 *мл*) и допускает применение его не только для анализа газовых смесей, но и для других целей, например для изучения кинетики реакций, при которых поглощается или выделяется газ, а также для всех других случаев, требующих применения автоматической газовой бюретки.

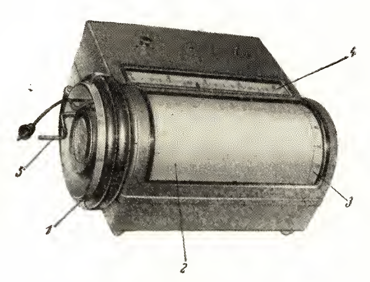


Рис. 5. Внешний вид измерительного прибора по схеме рис. 3

1 — приемник газа; *2* — барабан записывающего устройства; *3* — шкала объемов; *4* — шкала времени; *5* — ручка задатчика давления

На рис. 5 показан общий вид микрогазометра второго типа.

Описанные приборы испытаны для хроматографического анализа смесей CO, H_2, воздуха, CH_4 методом адсорбционной хроматографии, а также для анализа смесей ацетилена, винилацетилена, бутадиенов, бутана методом газо-жидкостной хроматографии.

На рис. 6 приведены хроматограммы анализа газовых смесей, записанные микрогазометром при изучении реакции гидрирования винилацетилена. Анализ проводился методом газожидкостной хроматографии. Разделение газов проводилось на двухметровой колонке при 20° С. В ка-

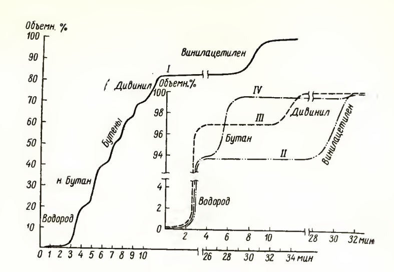


Рис. 6. Хроматограммы, записанные компенсационным газометром

I — градуировочиая кривая; *II*, *III* и *IV* — кривые анализа газовых смесей (*II* — исходиой смеси, *III* и *IV* — продуктов реакции двух опытов)

честве сорбента был использован огнеупорный кирпич (0,25—0,5 *мм*), стационарная (жидкая) фаза — ацетонилацетон.

ВЫВОДЫ

1. Описанный прибор позволяет с достаточно высокой точностью записывать в функции времени небольшие объемы газа, выделяемого при хроматографическом анализе.

2. Прибор является быстродействующим. Время пробега кареткой всей шкалы может составлять от нескольких десятков до нескольких секунд. Прибор быстро реагирует на все изменения объема (расхода) газа в исследуемом объекте.

3. Прибор обладает достаточно высокой чувствительностью. Он способен обнаружить малые фракции газа, выделяемые при хроматографическом анализе.

4. В процессе записи объема (расхода) газа прибор автоматически поддерживает постоянное давление в исследуемом объекте, вследствие чего в измерение и запись объема газа не нужно вносить поправок на изменение давления.

5. При пользовании прибором для анализа газов не требуется производить какие-либо последующие пересчеты благодаря линейности шкалы. Ступени кривой ΔV_1, ΔV_2 и т. д. (рис. 1), записываемой микрогазометром при работе его совместно с хроматографической колонкой, выражают собой в некотором масштабе процентное содержание компонентов газовой смеси. Прибор может быть применен не только для анализа газовых смесей, но и для других целей, в качестве автоматической газовой бюретки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПРИБОРА К ОБЪЕМУ

Определим, какому приращению объема выделяемого или поглощаемого газа соответствует изменение давления на 0,01 *мм* вод. ст.

Пусть в некоторый момент времени t_1 объем газа в приемнике и соединительной линии равен V_1, при давлении P_1, равном атмосферному. В момент времени t_2 произошло выделение газа, в результате чего давление увеличилось на величину 0,01 *мм* и стало равным P_2. При этом произошло сжатие газа, в результате которого объем V_1 первоначальной массы газа m_1 уменьшится до V_2. К объему V_2 добавляется объем выделившегося газа. Так как прибор не реагирует на изменение давления, меньшее 0,01 *мм*, повернем вручную приемник газа, увеличив при этом объем газа настолько, чтобы давление приняло прежнее значение P_1. При этом порция газа объемом V_2 примет свой первоначальный объем V_1, а увеличение объема газа в приемнике будет равно количеству выделившегося газа.

При расширении массы газа m_1 от объема V_2 до первоначального объема V_1 увеличение объема приемника газа произошло на величину, равную объему поступившей порции газа ΔV. Очевидно, приращение объема

$$\Delta V = V_1 - V_2; \; H_0 \, V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2},$$

а потому

$$\Delta V = V_1 - \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{V_1 P_2 - V_1 P_1}{P_2} = \frac{V_1 (P_2 - P_1)}{P_2}.$$

И так,

$$\Delta V = \frac{V_1 \cdot \Delta P}{P_2},$$

где ΔP — приращение давления, равное для нашего случая 0,01 *мм* вод. ст.

Определим относительное приращение объема в процентах

$$\Sigma = \frac{\Delta V}{V_1} \cdot 100 = \frac{V_1 \cdot \Delta P}{V_1 \cdot P_2} \cdot 100 = \frac{\Delta P}{P_2} \cdot 100$$

Подставляя цифровые значения ($\Delta P = 0{,}01$ *мм*, $P_2 = 10000{,}01$ *мм*), получим:

$$\Sigma = \frac{0{,}01}{10\,000{,}01} = 1 \cdot 10 \ \%.$$

Итак, на поступление газа в объеме, меньшем $1 \cdot 10^{-4}\%$, прибор не реагирует. Он реагирует только при поступлении газа в объеме (приведенном к давлению P_1), большем $1 \cdot 10^{-4}\%$ от суммарного объема приемника газа и соединительных линий.

Величина $1 \cdot 10^{-4}\%$ характеризует порог чувствительности прибора к объему. Как видно, он чрезвычайно высок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Вяхирев, А. И. Брук, С. А. Гуглина. «Труды комиссии по аналитической химии». **6** **(9)** (1959). С. 137.
2. Б. Я. Тейтельбаум, Л. Г. Берг. «Журнал аналитической химии». 8 (1953) 3. С. 152.
3. Л. Г. Берг, А. Н. Кудрин. «Труды Казанского филиала АН СССР» Сер. хим. 1956. № 3. С. 15.
4. Б. Я. Тейтельбаум. «Труды Казанского филиала АН СССР». Сер. хим. 1956. № 3. С. 21.
5. Г. Г. Цуринов, В. З. Колодяжный. Автоматическая газовая микробюретка.—«Передовой научно-технический и производственный опыт». Тема 39 № П-57-47/3. 1957.
6. И. А. Лавров. Автоматический газометр с индукционным датчиком.—«Передовой научно-технический и производственный опыт». Тема 39. № П-58-178/17. 1958.
7. К. Филлипс. Хроматография газов.— Иностранная литература. М. 1958.
8. J. Janak, K. Tesařik. „Ztschr. analyt. Chem.". **164** (1958) 1. С. 62.
9. E. Leibnitz, H. Hrapia, H. G. Könnecke. „Brennstoff-Chemie". 38 (1957) 1/2. С. 14.
10. S. Gordon, C. Campbell. „Anal. Chem.". **29** (1957) 11. С. 1706.
11. J. Janak. „Mikrochim. Acta". 1956. № 4/6. С. 1038.

Б. А. РУДЕНКО, С. С. ЮФИТ

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

ПРОСТОЙ ПРИБОР ДЛЯ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В большинстве газо-жидкостных хроматографов для анализа выходящего из колонки газа используется метод измерения его теплопроводности. При этом известную трудность представляет изготовление приемника измерительной ячейки газоанализатора.

Нами был сконструирован и изготовлен простой прибор, обладающий довольно высокой эффективностью при анализе веществ, кипящих до 150° С, в котором это затруднение удалось обойти, применяя для анализа выходящего из хроматографической колонки газа метод измерения его теплотворной способности (температурно-пламенный микродетектор). Схема прибора изображена на рис. 1.

Основным отличием предлагаемой схемы является то, что сгорающий в горелке детектора водород одновременно является и газом-носителем. Это существенно упрощает схему прибора, так как становится ненужной одна из систем подачи газа в детектор, что исключает один из важных источников ошибок.

Вопреки имеющемуся в литературе мнению о нестабильности нулевой линии температурно-пламенного детектора при использовании сгорающего водорода в качестве газа-носителя [1], наш прибор обладает достаточно высокой стабильностью нуля. Применение в качестве газа-носителя водорода вместо азота, не ухудшив стабильности нуля, привело к повышению чувствительности прибора в 1,5—2 раза.

Другой отличительной особенностью прибора является отсутствие для регулирования тока газа каких-либо устройств, кроме высококачественного редуктора, обеспечивающего требуемое постоянство расхода газа (колебания расхода газа не более ±0,2 *мл/мин*). Последнее упрощение оправдало себя при длительной эксплуатации, так как было установлено, что оно ухудшает стабильности нулевой линии, чувствительности и точности прибора. Давление газа измеряется манометром на 2,5 *ат*, а расход газа — реометром на 80 *мл/мин*.

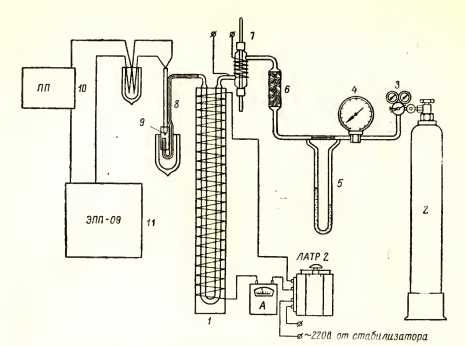


Рис. 1. Схема устройства газожидкостного хроматографа с температурно-пламенным микродетектором

1 — хроматографическая колонка; *2* — баллон; *3* — редуктор; *4* — манометр; *5* — реометр; *6* — колонка с осушителем; *7* — дозатор-испаритель; *8* — горелка температурно-пламенного микродетектора; *9* — термопара; *10* — источник регулируемого постоянного напряжения; *11* — самопишущий компенсатор типа ЭПП-09

После реометра и колонки с осушителем водород поступает в приспособление для ввода анализируемого вещества, растворяет его пары и поступает в хроматографическую колонку. Дозатор-испаритель *7* должен обеспечивать: а) удобное и точное дозирование вводимой пробы; б) возможность многократного введения проб без нарушения режима работы прибора и в) быстрое испарение жидких веществ, так как степень разделения жидких смесей существенно зависит от скорости испарения, определяющей ширину начальной зоны [2].

При анализе жидких смесей большое значение имеет постоянство объема вводимой пробы, существенно облегчающее обработку результатов анализа. При количественном анализе жидких смесей точность дозировки должна быть весьма высока, так как 0,002 *мл* жидкости могут дать отклонение указателя самописца на 3,5—4 *мв*.

Перечисленным требованиям отвечает применяемое нами приспособление для дозирования жидких веществ, изображенное на рис. 2. Оно состоит из стеклянной трубки с отводами для входа и выхода газа, через концы которой пропущены полированные металлические стержни *1* и *2*, изготовленные из нержавеющей стали или из простой, затем хромированной стали. Уплотнением служат отрезки вакуумного каучука, позволяющие передвигать стержни вдоль оси трубки. Трубка снабжена нагревательной обмоткой, поднимающей ее температуру до 120—150° С.

Количество вводимой пробы жидкости определяется объемом пространства, остающимся при свинчивании стержней между концом шпильки в стержне *1* и дном резьбового отверстия в стержне *2*. Обычно объем вводимой пробы не превышал 0,0015—0,0020 *мл*. Свинченные стержни можно перемещать по оси трубки дозатора без нарушения работы прибора и таким образом вывести наружу место их соединения. Здесь они

могут быть развинчены, отверстие в стержне *2* заполняется исследуемой жидкостью, стержни вновь свинчиваются, продвигаются внутрь дозатора, так чтобы место их соединения находилось в середине зоны нагрева, где их развинчивают, предоставляя жидкости испаряться. Такой метод дозирования при работе с жидкостями, кипящими до 150° С, дает хорошие результаты. При высоте пика порядка 200 *мм* различие между пиками отдельных определений не превышает 2—3 *мм*.

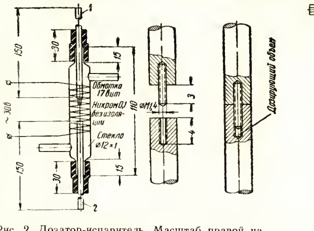


Рис. 2. Дозатор-испаритель. Масштаб правой части рисунка в пять раз больше левой

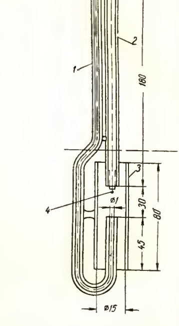


Рис. 3. Горелка с температурно-пламенным детектором

1 — газоподводящая трубка; *2* — трубка термопары; *3* — защитная трубка; *4* — спай термопары

В качестве детектора в нашем приборе применен температурно-пламенный микродетектор, значительно упрощенный по сравнению с ранее описанными [3, 4]. Горелка его (рис. 3) изготовлена из стекла. Для защиты от внешних воздействий она помещается в сосуд Дьюара. Температура пламени, зависящая от состава сгорающего газа, измеряется хромель-алюмелевой термопарой, спай которой помещается в зоне с температурой 500—600° С. При этом термо-э. д. с. ее достигает 20—25 *мв*. Для регистрации термо-э. д. с. применяется самопишущий компенсатор типа ЭПП-09 на 5 *мв* в сочетании с любым источником регулируемого постоянного напряжения (ИНР-250 или ПП), дающим частичное погашение избытка термо-э. д. с.

Примененная нами модель прибора ЭПП-09 имела время прохода шкалы 4 *сек* и скорость движения бумаги — 120 *мм/ч*. Несмотря на простоту устройства, пороговая чувствительность такого детектора достигает $1—2 \cdot 10^{-5}$ *г* вещества (500 *мв · мл/мг*). Сокращение пути газа в детекторе путем непосредственного соединения капилляра с колонкой и уменьшение тепловой инерции термопары позволяют проводить анализ более высококипящих веществ и сокращают время установления теплового равновесия без снижения точности и чувствительности прибора. Анализ 5—10-компонентной смеси занимает, в зависимости от условий его проведения, от нескольких минут до 1 *ч*.

Нами показано, что прибор можно применять для решения разнообразных задач качественного и количественного анализа смесей органических веществ различных классов. Так, на колонке длиной 2 *м*, заполненной кизельгуром, смоченным дибутилфталатом, может быть легко разделена смесь алифатических кетонов (рис. 4). Хорошо разделяются смеси изопрена и 2,3-диметилбутадиена с другими непредельными углеводородами [5]. Колонка с силиконовым маслом на кизельгуре была использована для анализа смесей углеводородных газов [6]. На колонке

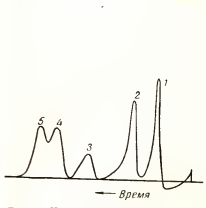


Рис. 4. Хроматограмма смеси алифатических кетонов

1 — ацетон; *2* — метил-этил-кетон; *3* — метил-*н*-пропил-кетон; *4* — метилизобутилкетон; *5* — диизопропилкетон

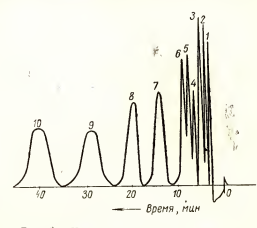


Рис. 5. Хроматограмма смеси предельных углеводородов

1 — изопентан; *2* — *н*-пентан; *3* — 2,2-диметилбутан; *4* — 2,3-диметилбутан; *5* — 3-метилпентан; *6* — *н*-гексан; *7* — метилциклопентан; *8* — циклогексан; *9* — метилциклогексан; *10* — бензол

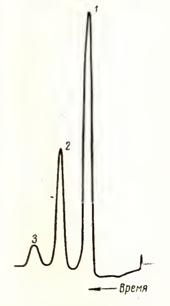


Рис. 6. Хроматограмма смеси углеводородов

1 — 3-метилциклопентен-1; *2* — 1-метилциклопентен-1; *3* — 2-метилциклопентадиен-1,3

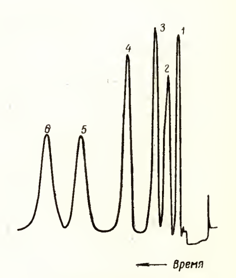


Рис. 7. Хроматограмма смеси диеновых углеводородов

1 — изопрен; *2* — цис-и транс-пиперилен; *3* — 2,3-диметилбутадиен; *4* — циклопентадиен; *5* — 2-метилциклопентадиен-1,3; *6* — циклогексадиен-1,3

с трикрезилфосфатом проводился качественный и количественный анализ сложных смесей предельных углеводородов [7] (рис. 5). На этой же колонке могут быть с успехом разделены сложные смеси олефиновых и диеновых углеводородов (рис. 6, 7).

Предлагаемый прибор может быть использован для анализа смесей бензола с продуктами его неполного гидрирования (рис. 8). При количественном анализе чувствительность прибора позволяет обнаружить наличие в исследуемом веществе менее 0,5% примесей. Погрешность анализа $\pm 1\%$. Наибольшая погрешность анализа не превышает $\pm 2{,}0\%$ (см. таблицу).

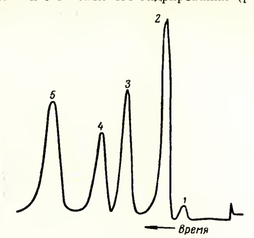


Рис. 8. Хроматограмма смеси продуктов гидрирования бензола

1 — метилциклопентан; *2* — циклогексан; *3* — циклогексен; *4* — циклогексадиен-1,3; *5* — бензол

Точность метода хроматографического анализа
(разделение искусственных смесей)

Номер смеси	Углеводороды	Содержание, % (вес.)		Ошибка определения
		фактическое	по результатам анализа	
I	*н*-Гексан	33,1	32,5	—0,6
	Метилциклопентан	34,8	34,4	—0,4
	Циклогексан	32,1	33,1	+1,0
II	*н*-Гексан	6,4	5,5	+0,9
	Метилциклопентан	8,9	7,4	—1,5
	Циклогексан	84,7	87,1	—2,4
III	*н*-Гексан	85,0	87,0	+2,0
	Метилциклопентан	7,0	5,3	—1,7
	Циклогексан	8,0	7,2	—0,8
IV	*н*-Гексан	8,0	8,5	—0,5
	Метилциклопентан	81,0	81,0	0
	Циклогексан	11,0	10,4	—0,6

Приведенные данные показывают, что предлагаемый прибор позволяет проводить довольно разнообразные качественные и количественные аналитические работы. Несмотря на простоту устройства, прибор обладает точностью и чувствительностью, вполне достаточными для решения ряда задач, возникающих в практике научно-исследовательской работы.

Простота устройства и отсутствие в нем каких-либо сложных или дефицитных деталей делают прибор доступным для любой химической лаборатории. Это создает предпосылки для более широкого внедрения в практику органического анализа метода газо-жидкостной хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Bredel. Сб.: „Gas-Chromatographie".—Arbeitsgemeinschaft Gas-Chromatographie in DDR und VEB Kombinat „Otto Grotewohl". Akademie-Verlag. Leipzig. 1958. С. 3—7.

2. F. Pollard, C. Hardy. „Chem. and Industr.". 37 (1955). С. 1145.

3. R. Scott. „Nature". 176 (1955). 4484. С. 793.

4. J. L. Henderson, J. H. Knox. „J. Chem. Soc.". 1956. № 7. С. 2299.

5. И. Н. Назаров, Л. Н. Иванова, Б. А. Руденко. «ДАН СССР». 122 (1958) 2. С. 242.

6. И. Н. Назаров, А. В. Семеновский. «Изв. АН СССР». ОХН. 1959. № 10. С. 1772.

7. Х. М. Миначев, М. А. Ряшенцева, Б. А. Руденко. «Изв. АН СССР». ОХН. 1960. № 8. С. 1471.

*А. М. БРОДСКИЙ, С. К. КРАШЕНИННИКОВ,
К. П. ЛАВРОВСКИЙ, Л. В. ШЕВЕЛЬКОВА*

Институт нефтехимического синтеза АН СССР

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ХРОМАТОГРАФ

С расширением области применения газо-жидкостной распределительной хроматографии [1, 2, 3] для анализов различных газообразных и жидких продуктов (в особенности углеводородов) растут и усложняются также и требования, предъявляемые к хроматографическим приборам. По-новому встали задачи обеспечения обогрева колонок и коммуникаций при анализе высококипящих жидкостей, усовершенствования измерительной части, повышения точности дозирования пробы и возможно большего упрощения процедуры анализа.

Для лабораторных анализов весьма важной задачей является уменьшение до предела количества газа, направляемого на анализ, а так же отработка легко осуществимой схемы металлического хроматографа, с целью замены им нередко неудобного или даже неприемлемого стеклянного прибора.

С целью хотя бы частичного решения этих задач Институт нефтехимического синтеза Академии Наук СССР при участии специального конструкторского бюро сконструировал и изготовил прибор, описание которого приводится ниже.

Прибор сконструирован с учетом обеспечения легкого доступа к колонкам, термостатам, детектору, т. е. частям, которые время от времени надо менять, или за которыми необходимо вести наблюдение. Хроматограф выполнен из металла; самая высокая температура, при которой возможно проводить анализы, достигает 200° С; напуск в измерение газовых проб осуществляются в вакуумной системе, жидкие пробы вводятся непосредственно в колонку шприцем. В качестве газа-носителя используется водород, позволяющий, благодаря своей высокой теплопроводности, достигать высокой чувствительности анализа и упрощать расшифровку хроматограмм углеводородных смесей.

В приборе применен детектор термокондуктометрического типа с полупроточными ячейчами; чувствительными элементами детектора являются нагретые вольфрамовые проволоки, свитые в спирали (рис. 1), с начальным сопротивлением 50 *ом* каждая. Температура спиралей выше тем-

пературы корпуса детектора приблизительно на 100°C. Корпус детектора термостатирован. Температуру термостатирования можно регулировать в пределах от 40 до 100° С. Максимальная чувствительность детектора 0.005 *см*³.

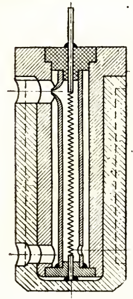


Рис. 1. Разрез ячейки термокондуктометрического детектора

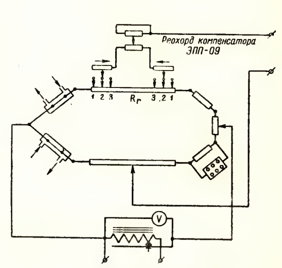


Рис. 2. Электроизмерительная схема металлического хромотографа

Измерение осуществляется по схеме уравновешенного моста (рис. 2) с помощью автоматического компенсатора типа ЭПП-09. Схема электрического питания хроматографа и вся его измерительная схема работают на стабилизованном переменном токе промышленной частоты без использования аккумуляторов. Изменение пределов измерений (чувствительности) в отношении 1—10—100 осуществляется включением в схему моста различных сопротивлений R_r. К сопротивлению измерительного моста, определяющему чувствительность, непосредственно подключается реохорд компенсатора типа ЭПП-09. Такая схема включения позволяет значительно увеличить чувствительность детектора и улучшить хроматограмму.

Общая газовая схема прибора представлена на рис. 3.

Хроматограф состоит из мановакуумметра *1*, ротаметра *2*, кран набора (напуска) газовой пробы *9*, четырех термостатированных колонок *5 а, б, в* и *г*, кранов на входе и выходе из колонок *4, 6, 8*, детектора *3*, ртутного манометра *11*, петли для набора пробы *10*, реометра *7*, не показанного на рис. 1 автоматического компенсатора типа ЭПП-09, трехходового вакуумного крана *12* и крана точной регулировки *13*.

Порядок выполнения анализа на этом приборе следующий: сначала производят набор газовой пробы по манометру в петлю (3-е положение крана *9*), которую предварительно откачивают форвакуумным насосом до 10^{-1} (2-е положение крана *9*). Газ замораживают в медной петле * при охлаждении жидким азотом, отключают трехходовым вакуумным краном палец с пробой и по манометру измеряют количество газа, взя-

* Когда в газе содержатся незамораживающиеся компоненты, их предварительно отделяют дробным замораживанием в жидком азоте и анализируют по схеме, описанной ранее [4].

того на анализ. Затем газ снова замораживают в петле, охлаждаемой жидким азотом, и петлю отключают от манометра (4-е положение крана *9*); газ размораживают и током газа-носителя продувают в колонку (1-е положение крана *9*). Соответствующую колонку (одну из четырех) включают краном *4*. После колонки через краны *8* и *6* проба газа попадает в ячейку детектора.

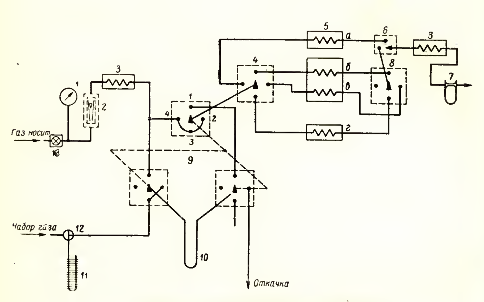


Рис. 3. Газовая схема металлического хроматографа

На хроматографе имеются четыре разделительные колонки *5*, спаянные из медных трубок различных диаметров. Длина колонок различна (от 15 *см* до 3 *м*). Все колонки помещены в бачки с теплоизоляцией. Колонки, которые используются для работы при повышенной температуре, помещены в бачки с нагретым керосином (фракции 160—200° С); постоянство температуры обеспечивается циркуляцией керосина между термостатом и бачком. На газовой линии, соединяющей «горячую» колонку с детектором, осуществлен компенсационный обогрев.

Основным краном хроматографа является так называемый «трехэтажный» кран *9*. Через этот кран при различных его положениях осуществляется и набор пробы, и пуск ее в колонки, и откачка петли; на входе в колонки стоит кран, сделанный по принципу стеклянных кранов: вход газа по центру (пробка) — распределение на колонки через отверстия в корпусе. На выходе из трех колонок 5 *(б, в, г)* стоит такой же кран, а на выходе из горячей колонки 5*а* стоит отдельный, обогреваемый кран.

Возможны различные сочетания насадок для колонок в зависимости от анализируемых углеводородов. В качестве примера можно указать некоторые используемые нами насадки:

1) 19% ацетонилацетона на порошке из огнеупорного кирпича (60—80 *меш*);

2) 20% диизоамилфталата на порошке из огнеупорного кирпича (60—80 *меш*);

3) 20% триэтиленгликоля на порошке из огнеупорного кирпича (60—80 *меш*).

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия и технология топлив и масел.— 1959. № 3. С. 30.
2. К. Филлипс. Хроматография газов.— Иностранная литература. М. 1958.
3. А. Кейлеманс. Хроматография газов.— Иностранная литература. М. 1959.
4. Химия и технология топлив и масел.— 1956. № 8. С. 18.

С. С. ПЕТУХОВ, Е. В. ВАГИН

Всесоюзный научно-исследовательский институт кислородного машиностроения

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОДИНАМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ТЯЖЕЛЫХ РЕДКИХ ГАЗОВ И МЕТАНА

Задача определения малых количеств хорошо адсорбирующихся веществ часто возникает как в процессе исследовательских работ, так и при решении некоторых практических вопросов. Непосредственное определение этих примесей сопряжено со значительными трудностями, обусловленными малостью их содержания в анализируемом газе. Целесообразно в этом случае использовать предварительное адсорбционное обогащение и разделение смеси на отдельные компоненты в сочетании с высокочувствительным детектированием.

Для автоматического непрерывного анализа, по мнению авторов, наибольшие возможности открывает метод непрерывной хроматермографии, предложенный А. А. Жуховицким и Н. М. Туркельтаубом [1, 2, 3]. Этот метод сочетает элементы фронтального анализа с хроматермографическим обогащением и разделением адсорбированной смеси. Сущность метода состоит в одновременном воздействии на разделяемую смесь потока газа-носителя (проявителя) и движущегося в том же направлении температурного поля, в котором температура понижается в направлении потока. Наличие потока газа-носителя приводит к разделению адсорбированных компонентов смеси. Носителем в этом случае служит сам анализируемый газ, непрерывно поступающий в адсорбционную колонку. Наличие градиента температуры в движущемся температурном поле приводит к сжатию полос адсорбата, т. е. к концентрированию веществ.

Второе назначение движущегося температурного поля заключается в подготовке адсорбента к следующему анализу.

Метод непрерывной хроматермографии позволяет сравнительно легко осуществить автоматическое определение средних значений концентраций примесей за время, необходимое для обогащения анализируемой смеси.

Этот метод был использован для разработки прибора, получившего сокращенное наименование ХТДК [4], предназначенного для определения содержания криптона и ксенона в кислороде (криптоновый концентрат), а также метана в воздухе и азоте.

Ниже приводится описание макета теплодинамической установки ХТДК и рассматриваются некоторые вопросы, связанные с выбором оптимальных условий работы прибора и технологии его изготовления.

ВЫБОР СОРБЕНТА

В криптоновом концентрате, содержащем от 0,05 до 0,3% (объемных) криптона и ксенона, обычно присутствуют в соизмеримых с ними количествах углеводороды. Основной углеводородной примесью концентрата является метан [5]. На опробованных нами адсорбентах отечественных промышленных марок метан и криптон адсорбируются примерно одинаково, и их практически не удается разделить при проявлении. Это обусловило необходимость химической очистки анализируемой смеси от метана независимо от типа используемого сорбента. С другой стороны, при комнатных температурах криптон адсорбируется на активированных углях существенно лучше, чем на силикагелях. Наибольшей емкостью по криптону обладает активированный уголь марки СКТ, который и был выбран в качестве адсорбента.

ВЫБОР ДЕТЕКТОРА

Коэффициенты теплопроводности [6] криптона и ксенона (λ_{Kr} = = 0,0072 *ккал/мч°* С, λ_{Xe} =0,0045 *ккал/мч°* С) значительно отличаются от коэффициента теплопроводности кислорода (λ_{O_2} = 0,0206 *ккал/мч°* С) и воздуха.

Поэтому детектор, основанный на измерении разности теплопроводностей, должен иметь высокую чувствительность при анализе смесей криптон-кислород. Детекторы этого типа в комплекте с электронным компенсатором позволяют легко осуществить запись результатов анализа. Поэтому в качестве детектора хроматермографа был выбран приемник полудиффузионного типа газоанализатора типа ГЭУК-21, работающего по принципу измерения разности теплопроводностей анализируемого и сравнительного газов.

СХЕМА МАКЕТА ХРОМАТЕРМОГРАФА

На рис. 1 изображена схема макета хроматермографа типа ХДТК. Анализируемый газ через регулирующий ротаметр *1* типа МРР (изготовления ОКБА), обеспечивающий постоянство скорости потока, поступает в печь сжигания *2,* заполненную пиролюзитом. Окисление углеводородов происходит при температуре 500—550° С [7].

Свободный от углеводородов криптоновый концентрат непрерывно поступает в адсорбционную колонку *8,* выполненную в форме незамкнутого кольца. Криптон и ксенон адсорбируются, а кислород быстро насыщает сорбент и в дальнейшем проходит через колонку, практически не адсорбируясь. По мере подачи концентрата фронт сорбционной волны криптона продвигается по слою сорбента в направлении движения газового потока.

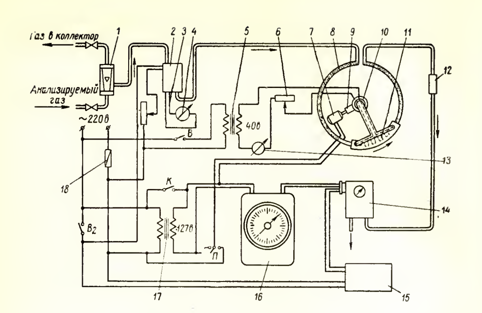


Рис. 1. Схема макета хроматермографа типа ХТДК

1 — регулирующий ротаметр типа МРР (ОКБА); 2 — печь для окисления углеводородов; 3 — термопара алюмель-хромель; 4 — милливольтметр; 5 — трансформатор 220×40 *в*; 6 и 19 — реостаты; 7 — электродвигатель; 8 — адсорбционная колонна; 9 — червячный редуктор; 10 — токосъемник электропечи; 11 — электропечь; 12 — патрон с едким кали; 13 — амперметр; 14 — детектор (приемник газоанализатора типа ГЭУК-21); 15 — стабилизованный источник питания (ВНИГНИ); 16 — компенсатор (потенциометр) типа ЭПД-12 или ЭПП-09; 17 — разделительный трансформатор 220×127 *в*; 18 — предохранитель

В том же направлении, вдоль колонки *8*, движется дугообразная трубчатая электропечь *11*, создающая температурное поле с линейным градиентом порядка 4,5° С/*см*.

Стационарный режим процесса обогащения смеси возможен лишь при условии, что скорость продвижения фронта сорбционной волны криптона меньше скорости движения температурного поля. В этом случае печь нагоняет полосу адсорбированного криптона, сжимает полосу и ускоряет ее движение. Сжатие полосы адсорбата происходит до тех пор, пока она не достигнет характеристической температуры [8], при которой скорость ее движения будет равна скорости движения печи.

Обогащенная таким образом смесь проходит через патрон *12*, в котором происходит поглощение влаги и двуокиси углерода твердым едким кали, и поступает в детектор *14*.

Слои адсорбента, находящиеся при температуре выше характеристической, оказываются практически полностью освобожденными от криптона. По мере продвижения печи они охлаждаются и снова адсорбируют криптон из газового потока. Таким образом, при подаче анализируемого газа с неизменной скоростью детектор будет периодически фиксировать изменение теплопроводности газа, пропорциональное среднему содержанию криптона в концентрате, прошедшем через колонку за время одного оборота печи.

ВЫБОР ПАРАМЕТРОВ ОПЫТА

Для правильного выбора параметров процесса необходимо в первую очередь определить величину удерживаемого объема анализируемой смеси. Установлено, что его величина составляет около 53 *см*³ концентрата на 1 *г* угля марки СКТ при температуре 20° С и давлении 760 *мм* рт. ст.

Таким образом, скорость продвижения сорбционной волны в колонке с внутренним диаметром 7,5 *мм* при скорости потока газа-носителя 40 *см³/мин* составляет 4 *см/мин.* Поэтому скорость движения печи (температурного поля) была принята равной 5,5 *см/мин.*

Так как скорость движения печи соизмерима со скоростью продвижения фронта сорбционной волны, большое значение для результатов первых анализов имеет начальное положение печи. Это положение определяется опытным путем.

Влияние скорости потока газа-носителя на высоту пика в хроматермографическом опыте описывается выражением (1), справедливым для «допроскоковой» области

$$C_{\text{макс}} = K\alpha \sqrt{\frac{\sigma\alpha}{D_{\text{эф}}}},$$

где $C_{\text{макс}}$ — максимальная концентрация, отвечающая высоте пика;

α — скорость потока газа-носителя;

K — коэффициент, зависящий от исходной концентрации C_0, коэффициента адсорбции Г и времени нанесения вещества;

σ — коэффициент, учитывающий характер температурного поля;

$D_{\text{эф}}$ — эффективный коэффициент диффузии.

Величина $D_{\text{эф}}$ сложным образом зависит от скорости потока. Максимальное влияние скорости на эффективный коэффициент диффузии может быть выражено как $D_{\text{эф}} \approx \alpha^2$. Таким образом, теория предсказывает непрерывное увеличение значения $C_{\text{макс}}$ с ростом скорости потока.

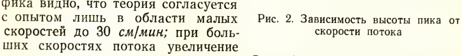
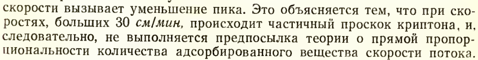



Рис. 2. Зависимость высоты пика от скорости потока

На графике рис. 2 приведена зависимость высоты пика от скорости потока газа-носителя при неизменных параметрах опыта. Из графика видно, что теория согласуется с опытом лишь в области малых скоростей до 30 *см/мин;* при больших скоростях потока увеличение скорости вызывает уменьшение пика. Это объясняется тем, что при скоростях, больших 30 *см/мин,* происходит частичный проскок криптона, и, следовательно, не выполняется предпосылка теории о прямой пропорциональности количества адсорбированного вещества скорости потока.

ГРАДУИРОВКА ХРОМАТЕРМОГРАФА

Содержание криптона в концентрате может быть определено измерением высоты пиков хроматермограммы или вычислением величины площади под этими пиками. Был выбран первый, более простой способ определения. В этом случае градуировка прибора сводится к установлению зависимости между высотой пика и содержанием криптона и ксенона в смеси при неизменных параметрах опыта.

Макет хроматермографа ХТДК конструировался с таким расчетом, чтобы его можно было использовать для определения как суммы криптона и ксенона, так и каждого из этих двух компонентов порознь. Это

достигалось изменением скорости потока газа при прочих постоянных параметрах опыта.

Для градуировки прибора были приготовлены пять смесей, моделирующих криптоновый концентрат. Относительная погрешность концентрации при приготовлении смесей составляла ±5%. Градуировочные графики приведены на рис. 3 и 4. Из графиков видно, что между высотой пика и концентрацией криптона в смеси существует линейная зависимость.

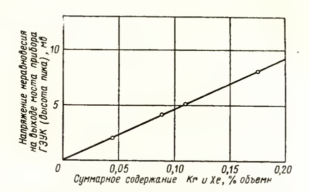


Рис. 3. Градуировочная кривая для определения суммарного содержания криптона и ксенона. Объемный расход 25 $см^3/мин$

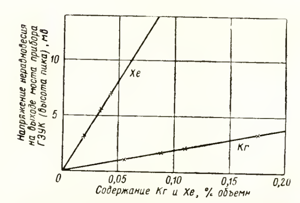


Рис. 4. Градуировочные кривые для определения порознь содержания криптона и ксенона. Объемный расход 40 $см^3/мин$

После проведения лабораторных исследований макет прибора был опробован на Щекинском газовом заводе и Сталиногорском химкомбинате и получил высокую оценку со стороны производственников. На рис. 5 приведена запись результатов анализа первичного криптонового концентрата, отбираемого с промышленной установки. Из рисунка видно, что содержание криптона в концентрате сильно меняется в процессе работы установки. Прибор позволил улучшить контроль за процессом ректификации в криптоновой колонке. В дальнейшем такие приборы могут служить основой для автоматизации криптоновых установок.

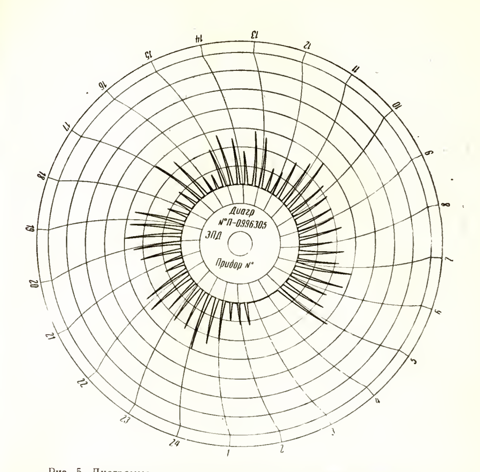


Рис. 5. Днаграмма содержания крнптона в первичном концентрате

Макет хроматермографа ХТДК успешно использовался также для определения содержания метана в азоге и аргоне в диапазоне концентраций 0,05—0,50% (печь сжигания углеводородов при этом была отключена).

Технические характеристики макета газоанализатора типа ХТДК

Днапазон нзмеряемых концентрацнй при нспользованин электронного компенсатора (потенциометра), %:	
со шкалой 0—10 *мв*	0,005—0,2
со шкалой 0—17 *мв*	0,010—0,3
Основная погрешность прн температуре окружающего воздуха +20° С,% от диапазона нзмерения	не более ±2
Дополннтельная погрешность от нзмерения температуры окружающего воздуха на ±10° С,%	±2,5
Объем газа, необходнмого для одного аналнза, *л*:	
прн определенин суммы криптона и ксенона	0,5
прн раздельном определеннн крнптоhа и ксенона	0,8
Время «выдачн» результатов	через каждые 20 *мин*
Давленне аналнзнруемого газа на входе в прибор, *мм* рт. ст.	не менее 150
Потребляемая мощность, *ва:*	
общая	340
без потенциометра	250
Напряжение пнтания, *в*	~220±10%
Частота, *гц*	50±5%
Габарнтные размеры, *мм*	600×400×240
Вес, *кг*	26

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Г. В. Георгиевская. «ДАН СССР». 92 (1953). С. 887.
2. А. А. Жуховицкий. «Труды комиссии по аналитической химии АН СССР». 6 (1955). С. 39.
3. Н. М. Туркельтауб, А. А. Жуховицкий. «Заводская лаборатория». 23 (1957) 9. С. 1120.
4. С. С. Петухов, Е. В. Вагин. «Кислород». 1958. 2. С. 44.
5. С. С. Петухов, Е. В. Вагин, А. А. Жуховицкий. «Кислород» 1957. 3. С. 17.
6. М. П. Малков, К. Ф. Павлов. Справочник по глубокому охлаждению в технике.— Гостехиздат. М.— Л. 1947.
7. Л. И. Казариовская, Н. М. Дыхно. «Кислород». 1959. 2. С. 28.
8. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, В. А. Соколов. «ДАН СССР». 88 (1953) 5. С. 859.

Е. В. ВАГИН, С. С. ПЕТУХОВ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
кислородного машиностроения

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В КИСЛОРОДЕ И ВОЗДУХЕ

Рост производства кислорода остро ставит вопрос обеспечения взрывобезопасности работы кислородных установок. Защита воздухоразделительных установок от взрывоопасных примесей не может быть осуществлена без организации надлежащего контроля за содержанием углеводородов в кислороде и воздухе.

В настоящее время на отечественных кислородных станциях осуществляется контроль лишь за содержанием ацетилена. Анализ на ацетилен производится конденсационно-колориметрическим методом.

Всесоюзным научно-исследовательским институтом кислородного машиностроения (ВНИИКИМАШ) * в связи с этим разрабатываются хроматографические методики определения микроконцентраций различных углеводородов в кислороде и воздухе.

Ниже излагаются некоторые итоги работы по хроматермографическому методу анализа кислорода на малые примеси углеводородов, в частности итоги, касающиеся влияния типа сорбента на чувствительность и разделительные возможности метода.

Для анализа микропримесей высокая чувствительность метода является основным требованием. Чувствительность хроматографического прибора определяется работой хроматографической колонки, а также чувствительностью совокупности детектора и измерительного (фиксирующего) прибора, т. е. газоанализатора.

В работе был использован метод хроматермографии, предложенный А. А. Жуховицким и Н. М. Туркельтаубом. Этот метод анализа в отличие от обычных хроматографических методов, в которых не применяется термический фактор, позволяет путем накопления существенно повысить концентрацию определяемых веществ. В качестве детектора был использован приемник термохимического газоанализатора типа ПГФ-11-54, работающего на принципе измерения теплового эффекта сгорания. В ка-

* На первой стадии работа проводилась совместно с Всесоюзным научно-исследовательским геологоразведочным нефтяным институтом (ВНИГНИ).

честве фиксирующего прибора был применен компенсатор (потенциометр) ЭПП-09 со шкалой 0—10 *мв*. Этот прибор, так же как и детектор ПГФ-11-54, серийно выпускается отечественной промышленностью.

Количественное определение углеводородов производилось путем измерения высоты пика на хроматограмме. Порог чувствительности определялся как концентрация углеводорода, соответствующая высоте пика в 1 *см* при полном использовании удерживаемого объема хроматографической колонки. Величину удерживаемого объема устанавливали нанесением на сорбент последовательно возрастающих объемов исследуемой смеси. Объем, отвечающий прекращению роста пика, считался удерживаемым объемом. Порог чувствительности оценивался по ацетилену, поскольку для воздухоразделительных установок наибольшую опасность представляет ацетилен.

Для определения разделительных возможностей метода были проведены хроматермографические опыты с бинарными смесями, содержащими кислород и один из исследуемых углеводородов. Таким образом было установлено время выхода каждого из компонентов. Контрольные опыты проводились на многокомпонентных смесях.

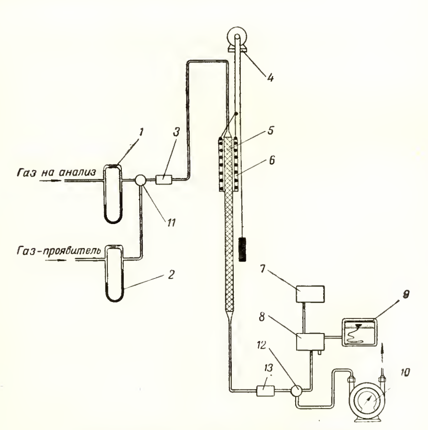


Рис. 1. Схема устройства экспериментальной хроматографической установки

1 и *2* — реометры; *3* и *13* — поглотительные патроны; *4* — электродвигатель; *5* — хроматографическая колонка; *6* — электрическая трубчатая печь; *7* — стабилизованный выпрямитель напряжения переменного тока; *8* — детектор хроматографа; *9* — автоматический самопишущий компенсатор (потенциометр) типа ЭПП-09; *10* — газовые часы (мокрый счетчик количества газа); *11* и *12* — трехходовые краны — переключатели

СХЕМА УСТАНОВКИ

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 1. Анализируемый газ через реометр *1* со скоростью от 1 до 3 *л/мин* подается в хроматографическую колонку *5*, заполненную адсорбентом. Стеклянная хроматографическая колонка имеет внутренний диаметр 9 *мм* и длину 850 *мм*. На входе и выходе из хроматографической колонки установлены патроны *3* и *13* с твердым едким кали для поглощения двуокиси углерода и влаги. Газ из хроматографической колонки трехходовым краном *12* направляется в газовые часы *10*, по показаниям которых определяется объем нанесенного на адсорбент газа. После нанесения пробы через реометр *2* подается газ-носитель (кислород) со скоростью 30—100 *мл/мин* и одновременно электродвигателем *4* осуществляется перемещение печи *6* по адсорбционной колонке сверху вниз. В результате действия на адсорбированные вещества перемещающегося температурного поля и тока газа-носителя из хроматографической колонки «вымываются» анализируемые вещества, которые направляются в детектор *8*. Детектором служит приемник прибора ПГФ-11-54, измерительный мост которого питается стабилизованным выпрямителем *7*. Нарушение равновесия моста регистрируется автоматическим компенсатором *9* типа ЭПП-09 со шкалой 0—10 *мв*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕРЖИВАЕМЫХ ОБЪЕМОВ И ПОРОГА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПО АЦЕТИЛЕНУ

Удерживаемый объем и порог чувствительности определялись на смесях ацетилен-кислород. Испытывались силикагель марки КСМ грануляцией 0,5—0,9 *мм;* силикагель марки КСМ, отмытый от ионов Cl′ и Fe, грануляцией 0,5—0,9 *мм*; силикагель с модифицированной поверхностью, обработанный раствором NaOH; активная окись алюминия грануляцией 0,5—0,9 *мм*; молекулярные сита 5 Å фирмы «Линде» грануляцией 1,2—1,5 *мм*; молекулярные сита 5 Å химкомбината «Лейневерке» (ГДР) грануляцией 0,3—0,5 *мм*.

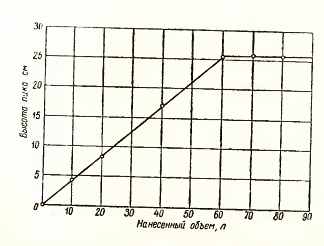


Рис. 2. График для определения удерживаемого колонкой объема ацетилена. Адсорбент: активная окись алюминия, порог чувствительности: $8 \cdot 10^{-7}$ объемных долей ацетилена в кислороде

На рис. 2 приведен график высоты пика хроматограммы в функции нанесенного объема для определения удерживаемого объема по ацетилену колонки, заполненной активной окисью алюминия. Результаты испытаний сведены в табл. 1.

Таблица 1

Тип адсорбента	Содержание ацетилена, доля объемная	Удерживаемый объем колонки, *л*	Удельный удерживаемый объем, *л/см³*	Высота пика, *см*	Порог чувствительности, доля объемная
Силикагель КСМ . . .	$1{,}6\cdot10^{-6}$	10,00	0,175	8,9	$0{,}18\cdot10^{-6}$
Силикагель КСМ, отмытый от ионов Cl′ и Fe	$5{,}0\cdot10^{-6}$	2,05	0,038	5,7	$0{,}88\cdot10^{-6}$
Силикагель с модифицированной поверхностью	$1{,}6\cdot10^{-6}$	0,82	0,015	0,7	$2{,}20\cdot10^{-6}$
Активная окись алюминия	$0{,}8\cdot10^{-6}$	60,00	1,110	26,7	$0{,}03\cdot10^{-6}$
Молекулярные сита 5 Å фирмы «Линде» . . .	$0{,}7\cdot10^{-6}$	35,00	0,65	14,4	$0{,}05\cdot10^{-6}$
Молекулярные сита 5 Å комбината «Лейневерке»	$0{,}4\cdot10^{-6}$	90,00	1,67	20,0	$0{,}02\cdot10^{-6}$

Испытания проводились при следующих условиях: скорость нанесения 1,5 *л/мин*, скорость проявления (продувки газа-носителя) 50 *мл/мин*, скорость движения печи 5,5 *см/мин*, наибольшая температура печи 250° С.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕРЖИВАЕМЫХ ОБЪЕМОВ ПО ПРОПАНУ, БУТАНУ И АЦЕТИЛЕНУ НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ КОМБИНАТА «ЛЕЙНЕВЕРКЕ» И НА СИЛИКАГЕЛЕ ТИПА КСМ

В табл. 2 сопоставлены удельные удерживаемые объемы по пропану, бутану и ацетилену на силикагеле КСМ и молекулярных ситах 5 Å комбината «Лейневерке».

Таблица 2

Компонент	Удельный удерживаемый объем, *л/см³*	
	силикагель КСМ	молекулярные сита комбината „Лейневерке"
Пропан	0,140	0,167
Ацетилен	0,175	1,670
Бутан	0,770	более 3,400

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДА

Время выхода, определенное для каждого углеводорода отдельно на молекулярных ситах 5 Å комбината «Лейневерке», активной окиси алюминия и силикагеля марки КСМ, приведено в табл. 3. Содержание углеводорода в кислороде составило $0{,}1 \div 1{,}0\cdot10^{-6}$ доли объемной.

Таблица 3

Компонент	Время выхода углеводорода		
	молекулярные сита комбината „Лейне-верке“	активная окись алюминия	силикагель марки КСМ
Этан	19′25″	—	17′45″
Этилен	21′55″	20′00″	—
Ацетилен	23′40″	22′05″	21′30″
Пропан	21′40″	20′05″	21′10″
Пропилен	24′00″	21′00″	—
н-Бутан	25′00″	21′00″	22′30″
Бутен-1	25′20″	22′25″	—
Изобутилен	25′35″	22′35″	—

Скорость проявления 50 *мл/мин*, скорость движения печи 5,5 *см/мин*, наивысшая температура печи 250° С.

На рис. 3 приведены хроматограммы многокомпонентных смесей и показано время выхода отдельных компонентов.

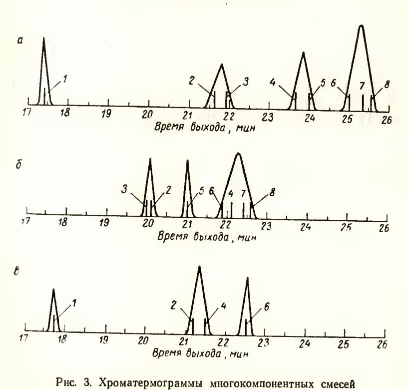


Рис. 3. Хроматермограммы многокомпонентных смесей

а — колонка с молекулярными ситами 5 Å комбината «Лейнаверке» (ГДР); *б* — колонка с окраской окисью алюминия; *в* — колонка с силикагелем марки КСМ;
1 — этан; *2* — пропан; *3* — этилен; *4* — ацетилен; *5* — протилен; *6* — н-бутан; *7* — бутен-1; *8* — изобутилен

ВЫВОДЫ

Из табл. 1 видно, что наибольшим удерживаемым объемом характеризуются молекулярные сита 5 Å комбината «Лейневерке». Соответственно, наибольшая чувствительность хроматермографического определения ацетилена была получена при использовании молекулярных сит 5 Å комбината «Лейневерке». Порог чувствительности составлял $2 \cdot 10^{-8}$ доли объемной. Чувствительность метода при использовании силикагеля КСМ — в 9 раз, а молекулярных сит фирмы «Линде» (ФРГ) примерно в 2,5 раза ниже, чем при использовании молекулярных сит комбината «Лейневерке». Для активной окиси алюминия порог чувствительности примерно на 30% ниже, чем для молекулярных сит 5 Å «Лейневерке».

Из табл. 3 и хроматограммы рис. 3 видно, что наилучшее разделение восьмикомпонентной смеси происходит на молекулярных ситах 5 Å комбината «Лейневерке». Правда, и в этом случае не удается отделить пропан от этилена, ацетилен от пропилена и разделить группу C_4. На активной окиси алюминия хроматограмма имеет аналогичный вид. Отличие состоит в том, что ацетилен отделяется от пропилена, но не отделяется от группы C_4. На силикагеле марки КСМ ацетилен не отделяется от пропана.

Полученные результаты могут быть использованы для определения микроконцентраций углеводородов в кислороде и воздухе, что имеет важное значение в процессах разделения воздуха.

Содержание углеводородных примесей и их качественный состав определяются источниками загрязнения воздуха. Главными потребителями кислорода являются металлургическая и химическая промышленности. Основной углеводородной примесью на металлургических заводах является метан и ацетилен, прочие углеводороды, как правило, отсутствуют. Контроль за содержанием углеводородов в этом случае может быть основан на хроматермографическом анализе с использованием активной окиси алюминия. Контроль за содержанием углеводородов в воздухоразделительных установках химических предприятий при наличии в воздухе предельных и непредельных углеводородов на основе только хроматермографических методов сильно осложняется. В этом случае целесообразно комбинировать хроматермографию с распределительной газо-жидкостной хроматографией.

В. И. КАЛМАНОВСКИЙ, М. М. ФИКС, Я. И. ЯШИН

Дзержинский филиал ОКБА Государственного комитета
Совета Министров СССР по химии

НОВЫЕ ДЕТЕКТИРУЮЩИЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Среди ряда разнообразных и иногда противоречивых требований, предъявляемых к детекторам для газовой хроматографии [1], особое внимание уделяется обеспечению их высокой чувствительности. Высокочувствительные детекторы необходимы для определения малых концентраций анализируемых веществ и для повышения эффективности разделения хроматографических колонок путем уменьшения пробы, отбираемой для анализа.

Предельная пороговая чувствительность хроматографического детектора ограничивается отношением его полезного сигнала к флуктуационным шумам. Так как детектор должен фиксировать небольшие количества десорбируемых из колонки веществ в значительно большем количестве газа-носителя, то для максимального уменьшения уровня шумов необходимо, чтобы регистрация была селективной, т. е. чтобы сигнал на выходе детектора был обусловлен только определяемым веществом и не зависел от присутствия газа-носителя.

Указанная селективность при регистрации органических соединений может быть обеспечена различными ионизационными методами [2—6], использующими разность вероятностей ионизации определяемых веществ и газа-носителя. Однако ни один из этих методов не является идеальным, так как ионизация определяемого вещества сопровождается, хотя и в значительно меньшей степени, ионизацией газа-носителя. На рис. 1 приведена заимствованная из обзора [7] диаграмма, показывающая, что наибольшая достигнутая пороговая чувствительность получена при использовании ионизационно-пламенного детектора [8].

Первое неофициальное сообщение об этом детекторе было сделано Мак-Вильямом в Лондоне в сентябре 1957 г., а первые публикации появились годом позже. Общее число опубликованных работ, посвященных ионизационно-пламенному детектору, крайне ограничено [6, 8—12].

Несмотря на это, в 1960 г. ряд фирм в США, Англии и ФРГ выпускает промышленные хроматографы, снабженные такими детекторами, что доказывает перспективность применения ионизационно-пламенного детектора в газовой хроматографии.

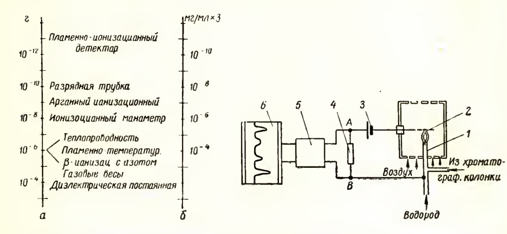


Рис. 1. Сравнение порогов чувствительности различных детекторов [8]

а — минимально определяемое количество вещества, при условии, что объем пробы в пике 10 *мл*; *б* — минимально определяемая концентрация

Рис. 2. Принципиальная схема измерения при помощи ионизационно-пламенного детектора

1 — электрод-горелка; *2* — электрод-коллектор; *3* — источник постоянного тока (100—400 *в*); *4* — входное высокоомное сопротивление (10^9—10^{11} *ом*); *5* — электрометрический усилитель; *6* — самопишущий компенсатор

ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ И ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ДЕТЕКТОРЕ

Действие ионизационно-пламенного детектора основано на том, что водород, сгорая в кислороде, почти совершенно не образует ионов; поэтому электропроводность чистого водородного пламени чрезвычайно низка (сопротивление пламени достигает 10^{12} *ом* *). Молекулы органических соединений, вводимых в водородное пламя, легко ионизируются (или образуют ионизированные продукты горения), в результате чего электропроводность пламени резко возрастает. Механизм процесса ионизации не выяснен [13].

С целью количественного определения органических соединений анализируемая смесь газов и паров сжигается в пламени водорода и измеряется электропроводность пламени. Принципиальная схема измерения показана на рис. 2. В качестве одного из электродов может быть использована металлическая горелка *1*, вторым электродом служат платиновая сетка или зонд *2*, расположенные над пламенем.

Важной особенностью детектора, на которую впервые обратил внимание Онгкихонг [12], является то обстоятельство, что выходной сигнал детектора пропорционален общему количеству вещества, поступающего в ячейку в единицу времени, независимо от концентрации. Поэтому ионизационно-пламенный детектор не следует включать в общую категорию «дифференциальных детекторов» [14] и чувствительность его необходимо выражать в *мв/мг/сек*. Переход к общепринятым единицам *мв/мг/мл* [15]

* Приведенная цифра относится к пламени водорода, горящего на воздухе на срезе горелки с диаметром сечения 1—3 *мм* при скорости потока водорода 15—50 *мл/мин*. Высота пламени в этих условиях составляет 5—10 *мм*. При расстояниях между измерительными электродами 4—10 *мм* величина сопротивления ≈ 10^{12} *ом* практически не зависит от ориентации электродов в пламени: вдоль, поперек или по схеме рис. 2.

достигается умножением на скорость протекания анализируемого газа сквозь горелку детектора. Еще правильнее выражать чувствительность ионизационно-пламенного детектора в величинах ионного тока, т. е. в *мка/мг/сек = мккул/мг*, так как это позволяет сравнивать различные детекторы независимо от коэффициента усиления применяемой измерительной схемы.

Из указанной особенности детектора вытекают два важных следствия:

1) при расшифровке хроматограмм, полученных с помощью ионизационно-пламенного детектора, количество анализируемого вещества определяется только площадью пика на хроматограмме и не зависит от скорости потока газа-носителя;

2) собственный объем детектора вызывает только задержку сигнала, но не приводит к интегрирующему эффекту.

Экспериментально установлено [8, 10—12], что, кроме упомянутой выше чрезвычайно высокой чувствительности, ионизационно-пламенный детектор обладает характеристиками, которые делают его особенно пригодным для газовой хроматографии, а именно:

1) линейной связью между показаниями и количеством определяемого вещества, поступающего в ячейку детектора в единицу времени;

2) малым эффективным объемом;

3) простой связью между его чувствительностью и молекулярными параметрами определяемых веществ (показания детектора пропорциональны весовому содержанию углерода в анализируемом веществе);

4) относительной простотой конструкции детектора и возможностью использования его при высоких температурах.

В силу перечисленных выше обстоятельств задача разработки ионизационно-пламенных детекторов для газовой хроматографии чрезвычайно актуальна. Ниже приводятся первые результаты, полученные при исследовании таких детекторов в Дзержинском филиале ОКБА Государственного комитета Совета Министров СССР по химии.

КОНСТРУКЦИЯ ДЕТЕКТОРА. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СХЕМА

Величина измеряемого на выходе детектора ионного тока может изменяться в пределах от 10^{-7} до 10^{-14} *а*. Поэтому измерительная схема (рис. 2) обязательно включает электрометрический усилитель с высокоомным входом.

Конструкция детектора определяется выбором точки заземления применяемой измерительной схемы. Заземление может быть подключено только в точках *A* или *B* (рис. 2), так как в противном случае невозможно обеспечить стабильную работу электрометрического усилителя.

При заземлении точки *A* заземленным оказывается один полюс источника питания. Однако в этом случае оба электрода детектора должны быть изолированы от корпуса, который необходимо заземлить во избежание наводок. Это значительно усложняет конструкцию детектора, но соответственно упрощает измерительную схему, потому что в этом случае не требуется изолировать и экранировать источник питания.

При заземлении точки *B* (рис. 2) заземленным оказывается один из электродов детектора, что существенно упрощает его конструкцию, позволяя использовать горелку, соединенную с корпусом детектора, в качестве электрода. Однако в этом случае источник питания должен быть изолирован от земли сопротивлением, величина которого много больше, чем сопротивление пламени чистого водорода в ячейке детектора: сопротивление изоляции должно иметь величину порядка 10^{14} *ом*.

Кроме того, необходимо тщательное экранирование источника питания, чтобы избежать наводок.

Возможность применения в качестве источников питания для детектора малогабаритных сухих батарей делает последний вариант схемы более предпочтительным. Следует заметить, что при указанных выше значениях ионных токов срок службы сухих батарей определяется их саморазрядом. Поэтому в качестве основного варианта детектора была выбрана схема с заземленным электродом.

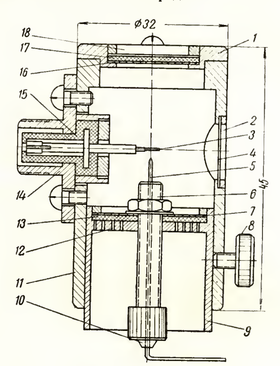


Рис. 3. Поперечный разрез ионизационно-пламенного детектора

1 — верхняя крышка; *2* — окно для наблюдения за пламенем; *3* — электрод-коллектор; *4* — слюда, *5* — электродо-горелка; *6* — держатель горелки; *7* — латунная сетка; *8* — стопорный винт; *9* — внутренний стакан; *10* — цанговый зажим; *11* — корпус детектора; *12* — отверстия для входа воздуха; *13* — стеклянная вата; *14* — штепсельный разъем; *15* — изолятор (фторопласт); *16* — латунная сетка; *17* — стеклянная вата, *18* — отверстие для выхода продуктов горения

Конструкция детектора схематически показана на рис. 3. В качестве горелки *5* используется непосредственно кончик капиллярной трубки, по которой в детектор поступает анализируемая смесь. Вторым электродом служит платиновая сетка *3*, укрепленная в специальном штепсельном разъеме *14*, который соединен коаксиальным кабелем марки РК-1 с источником питания. Для изготовления изолятора *15* в детекторе использован фторопласт-4. Сопротивление изоляции штепсельного разъема вместе с кабелем должно быть больше, чем 10^{14} *ом*. Показанное на рисунке взаимное расположение электродов *3* и *5* предотвращает конденсацию влаги на изоляторе в процессе работы детектора.

Взаимное расстояние между электродами *3* и *5* изменяется перемещением корпуса детектора *11* относительно внутреннего стакана *9*. Удаление стакана позволяет фиксировать полное отсутствие ионного тока

и устанавливать нуль измерительной схемы. Корпус детектора *11* и внутренний стакан *9* изготовлены из нержавеющей стали и экранируют электрод *3* от внешних наводок.

Необходимый для горения водорода воздух поступает в детектор снизу, сквозь отверстия *12* и отфильтровывается от пыли слоем стеклянной ваты *13,* прикрытым сверху латунной сеткой *7.* Фильтрация воздуха совершенно необходима для работы детектора, вследствие того, что попадающие в пламя пылинки вызывают значительные нестабильности ионного тока. Продукты горения удаляются из детектора через отверстие *18* в верхней крышке *1*, также закрытое латунной сеткой *16* и слоем стеклянной ваты *17.*

Зажигание детектора производится при удалении стакана *9* из корпуса *11* нихромовой спиралью, нагретой до 800° С. Пламя устойчиво горит при скорости потока водорода больше 6 *мл/мин.* Нижний предел устойчивого горения определяется теплоотводом от горелки. С целью изменения теплоотвода горелка *5* может выдвигаться из держателя *6*,

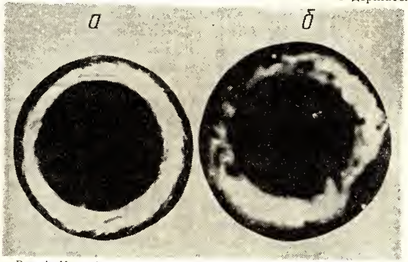


Рис. 4. Микрофотографии верхнего среза горелки после длительной работы

а — при скорости потока водорода 20 *мл/мин* и *б* — при скорости 50 *мл/мин*

положение ее фиксируется цанговым зажимом *10.* При больших скоростях потока водорода, свыше 30 *мл/мин*, происходит распыление металлического кончика горелки, что приводит к нестабильности ионного тока. На рис. 4,*а* показаны микрофотографии верхнего среза горелки, работавшей без перегрева, а на рис. 4,*б* — работавшей с перегревом. Поэтому при работе с большими скоростями потока водорода необходимо опускать горелку, увеличивая отвод тепла от нее.

Окно *2* в корпусе детектора, закрытое слюдой *4,* предназначено для наблюдения за пламенем и для фотоэлектрического измерения излучения пламени («эмиссионный детектор») [16].

На рис. 5 показан другой вариант детектора, аналогичный конструкции, предложенной Онгкихонгом [12]. Нижняя часть корпуса *3* детектора может быть помещена в термостат, содержащий хроматографическую колонку, и нагрета до 200° С. Расположенный над горелкой *2* диффузор *6,* собирающий поток воздуха, обеспечивает устойчивое горение при скоростях потока водорода, больших 5 *мл/мин.* Поскольку горелка *2* является относительно массивной деталью, распыление металла не имеет места даже при больших скоростях потока.

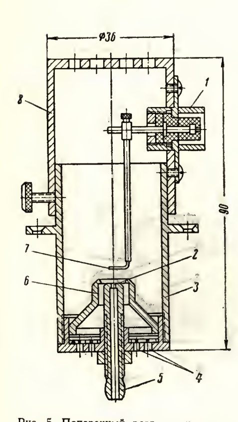


Рис. 5. Поперечный разрез ионизационно-пламенного детектора (вариант II)

1 — штепсельный разъем; *2* — электрод-горелка; *3* — корпус детектора; *4* — отверстия для входа воздуха; *5* — штуцер для ввода водорода с газами, выходящими из хроматографической колонки; *6* — диффузор; *7* — электрод-коллектор; *8* — верхний съемный стакан

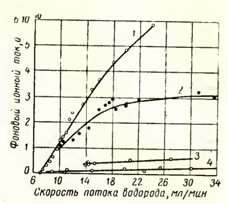


Рис. 6. Зависимость фонового тока от скорости потока водорода. Напряжение 105 *в*

1 — неочищенный водород; *2* — водород, очищенный силикагелем; *3* — водород, очищенный силикагелем при температуре жидкого азота; *4* — водород, очищенный активированным углем при температуре жидкого азота

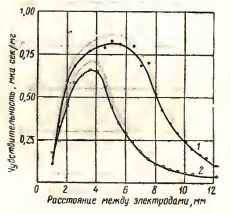


Рис. 7. Зависимость чувствительности детектора от расстояния между электродами. Скорость потока водорода 28,5 *мл/мин*

1 — при напряжении 330 *в*; *2* — при напряжении 105 *в*

В качестве источников питания использованы сухие батареи ГБ-100 (105 ПМЦГ-0,05) и ГБ-300. В работе применен стандартный электрометрический усилитель типа ЭМУ-3 со 100%-ной отрицательной обратной связью, что дает возможность прямого измерения ионного тока (коэффициент усиления схемы по напряжению равен 1). С целью расширения пределов измерения в сторону больших токов использованы входные сопротивления двух различных значений: $r_1 = 1{,}85 \cdot 10^8$ *ом*, позволившее измерять токи до $2 \cdot 10^{-7}$ *а* при уровне флуктуационных шумов $3 \cdot 10^{-14}$ *а*, и $r_2 = 7{,}2 \cdot 10^{10}$ *ом*, при включении которого можно было измерять ионные тока до $4 \cdot 10^{-10}$ *а* при уровне флуктуаций $4 \cdot 10^{-15}$ *а*. В указанных пределах усилитель обладает линейной характеристикой.

Вторичным прибором служил автоматический электронный компенсатор типа ЭПП-09 со шкалой 0—20 *мв* и временем пробега шкалы 1 *сек*.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТЕКТОРА

При отсутствии пламени и наличии потока водорода ионный ток в детекторе меньше $4 \cdot 10^{-15}$ *а* при напряжении 330 *в*.

При зажигании детектора появляется фоновый ионный ток, значение которого определяется степенью очистки водорода от примесей органических соединений. Соответствующие зависимости приведены на рис. 6. Возрастание ионного тока с увеличением скорости потока объясняется возрастанием количества примесей, попадающих в ячейку детектора в единицу времени. Минимальный ионный ток при очистке водорода активированным углем, находящимся при температуре жидкого азота, составляет $5 \cdot 10^{-12}$ *а*.

Установлено, что фоновый ионный ток не зависит от расстояния между электродами детектора в пределах от 2 до 12 *мм*.

Чувствительность детектора по бензолу в оптимальных условиях составляет 1,4 *мка·сек/мг* при уровне флуктуационных шумов $4 \cdot 10^{-9}$ *мка*, что позволяет определять $3 \cdot 10^{-9}$ *мг/сек* бензола. При скорости потока водорода 30 *мл/мин*, соответствующая чувствительность в единицах Портера [15] равна $2 \cdot 10^{8}$ *мв·мл/мг*, уровень флуктуационных шумов 0,3 *мв* и минимальная определяемая концентрация составляет $2 \cdot 10^{-9}$ *мг/мл* или $2 \cdot 10^{-14}$ *моль/мл*. Приведенные выше значения величины фонового ионного тока и предельной чувствительности получены при питании детектора воздухом прямо из помещения без предварительной очистки.

Особенно следует подчеркнуть, что указанные значения флуктуаций целиком обусловлены электронной схемой и не связаны с процессами в самом детекторе. Последнее, в частности, следует из того, что при отключении детектора от измерительной схемы величина флуктуаций остается неизменной. Это означает, что предельная чувствительность определения примесей ограничивается не детектором, а измерительной схемой.

Чувствительность детектора сильно зависит от расстояния между электродами (рис. 7). Спад кривых с увеличением этого расстояния носит экспоненциальный характер (в чем легко убедиться, перестроив соответствующие участки кривых в полулогарифмическом масштабе), что свидетельствует о рекомбинационном механизме процесса. Длина диффузионного смещения, т. е. расстояние, на котором концентрация ионов уменьшается в *e* раз, составляет 2,4 *мм*. Приняв для коэффициента диффузии этилена в водороде при температуре 2100° K значение 16 *см²/сек* [17], можно грубо оценить время жизни ионов в пламени. Соответствующий расчет дает величину $4 \cdot 10^{-3}$ *сек*.

Зависимость чувствительности детектора от скорости потока водорода представлена на рис. 8. Низкие значения чувствительности при малых скоростях потока связаны, по-видимому, с низкой температурой пламени. Однако чувствительность быстро возрастает, достигая максимума

при скоростях 15—20 *мл/мин*. Последующее сравнительно медленное уменьшение чувствительности можно объяснить неполным сгоранием органических веществ в пламени.

Рис. 9. иллюстрирует линейность сигнала детектора. Линейность сохраняется вплоть до концентраций порядка $4 \cdot 10^{-2}$ *мг/мл*, что соответствует максимальному току $2 \cdot 10^{-7}$ *а*, т. е. она имеет место в пределах семи десятичных порядков.

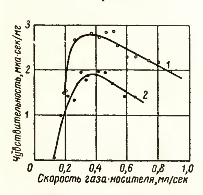


Рис. 8. Зависимость чувствительности детектора от скорости потока водорода. Напряжение 330 *в*

1 — расстояние между электродами 3,8 *мм*; *2* — расстояние между электродами 8 *мм*

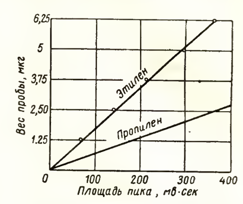


Рис. 9. Градуировочная кривая ионизационно-пламенного детектора

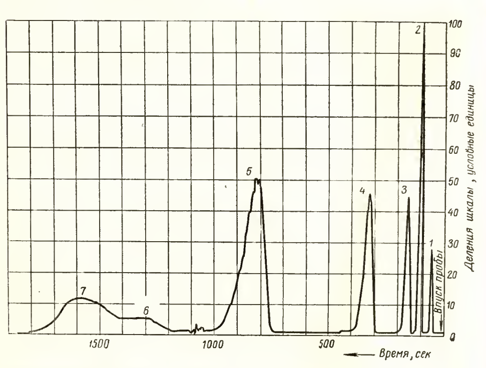


Рис. 10. Хроматограмма смеси углеводородных газов. Сорбент — алюмогель. Колонка 100×4 *мм*; температура 25° С. Скорость потока водорода 22 *мл/мин*. Величина пробы 1 *мл*

1 — этан, шкала 10 *в*; *2* — этилен, шкала 10 *в*; *3* — пропан, шкала 30 *в*; *4* — пропилен, шкала 10 *в*; *5* — н-бутан, шкала 3 *в*; *6* и *7* — неидентифицированные загрязнения, шкала 0,1 *в*

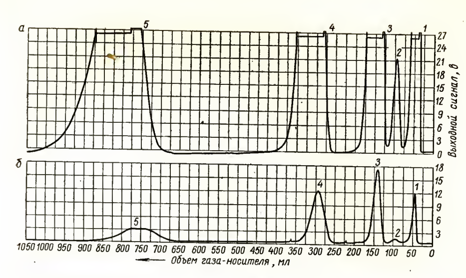


Рис. 11. Хроматограмма смеси углеводородных газов. Сорбент—алюмогель. Колонка 100×4 *мм*, температура 21° С. Скорость потока водорода 30 *мл/мин*. Величина пробы: *а* — 0,1 *мл*; *б* — 0,01 *мл*

1 — этан; *2* — этилен; *3* — пропан; *4* — пропилен; *5* — *н*-бутан

На рис. 10 и 11 приведены хроматограммы, дающие наглядное представление о чувствительности и стабильности детектора.

Неразделившийся пик на рис. 10 представляет неожиданное загрязнение в синтетической газовой смеси; количество его, рассчитанное по площадям пиков в предположении равной чувствительности ко всем веществам, составляет 0,4% обьемных. Положение нулевой линии на хроматограмме не изменяется при переключении шкал на выходе ЭМУ-3.

Рис. 11 позволяет наглядно оценить возможности детектора, если учесть, что запись хроматограмм можно вести на шкале 30 *мв* при той же стабильности нулевой линии.

Все приведенные выше данные получены при подключении к верхнему электроду детектора отрицательного полюса источника питания. При питании детектора напряжением обратной полярности чувствительность его резко падает, что можно объяснить окислением положительных ионов в нижней части пламени [8].

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРЕМЕННОГО НАПРЯЖЕНИЯ ДЛЯ ПИТАНИЯ ДЕТЕКТОРА

При разработке пламенно-ионизационного детектора для промышленных автоматических хроматографов необходимо обеспечить длительную стабильность нулевой линии, что затруднительно при использовании усилителя постоянного тока. В связи с этим проведены эксперименты по использованию для питания детектора переменного напряжения звуковой частоты с последующим усилением переменного сигнала. Принципиальная схема измерения приведена на рис. 12.

В связи с тем, что создание качественной изоляции звукового генератора представляет достаточно сложную задачу, более рациональным является заземление точки *А* и использование детектора, в котором оба электрода изолированы от корпуса.

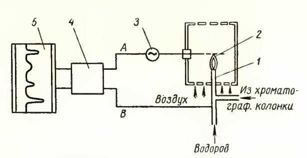


Рис. 12. Принципиальная схема измереиия ионизационио-пламеиным детектором при питаиии переменным напряжеиием

1 — электрод-горелка; 2 — электрод-коллектор; 3 — источиик переменного напряжеиия; 4 — усилитель переменного тока с детектором иа выходе; 5 — самопишущий компеисатор

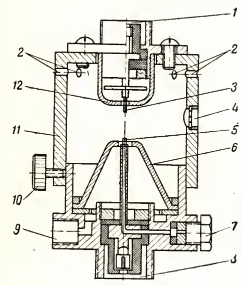
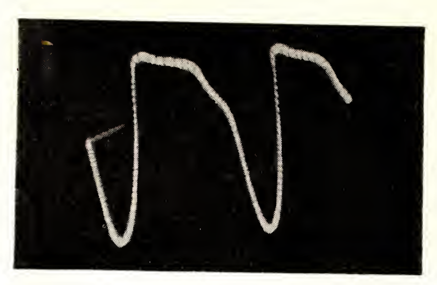


Рис. 13. Поперечный разрез иоиизационно-пламеиного детектора для перемеииого тока

1 и 8 — штепсельные разъемы; 2 — отаерстия для выхода продуктоа гореиия; 3 — электрод-коллектор; 4 — окно для иаблюдения за пламеием; 5 — электрод-горелка; 6 и 12 — экраиы; 7 — штуцер для авода аодорода с газами, выходящими из хроматографической колонки; 9 — штуцер для подачи воздуха; 10 — стопориый аинт; 11 — корпус детектора

На рис. 13 представлена разработанная авторами конструкция такого детектора. При конструировании особое внимание было обращено на уменьшение емкости между электродами *3* и *5* детектора, потому что указанная емкость создает реактивную проводимость между электродами, шунтирующую сопротивление, на котором возникает полезный сигнал. С целью уменьшения емкости электроды детектора выполнены в виде двух тонких стержней *3* и *5*, расположенных на одной оси и закрытых специальными экранами *6* и *12*. В указанной конструкции при расстоянии между экранированными электродами *3* и *5* порядка 2 *мм* емкость между ними составляет всего 0,01 *пф*, что при частоте 50 *гц* соответствует емкостному сопротивлению $3 \cdot 10^{11}$ *ом* (емкость измерена прибором ПИМЕЛ).

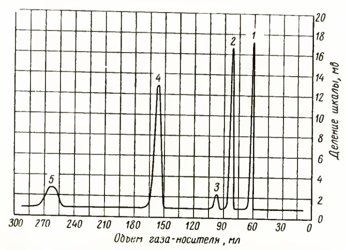
На рис. 14 представлена осциллограмма напряжения, снимаемого с детектора, при питании электродов напряжением синусоидальной формы. Практически используются только положительные полупериоды напряжения на горелке, обеспечивающие в соответствии с результатами, приведенными выше, значительно большую чувствительность, чем отрицательные.



Рнс. 14. Осцнллограмма напряжения, сннмаемого с детектора, прн питаннн электродов напряженнем сннусондальной формы частотой 250 *гц*

На рис. 15 приведена хроматограмма смеси углеводородных газов, полученная с помощью описанного выше детектора при питании его от звукового генератора типа ЗГ-10 частотой 500 *гц*. В качестве измерительного усилителя использован стандартный промышленный усилитель типа 28 ИМ, в котором установлено входное сопротивление 500 *ком*.

Чувствительность детектора в описанной схеме по пропилену составляет 0,15 *мка·сек/мг* при уровне флуктуационных шумов меньше $2 \cdot 10^{-6}$ *мка*. Очевидно, что чувствительность может быть значительно увеличена, если использовать узкополосный резонансный усилитель, настроенный на частоту питающего напряжения.



Рнс. 15. Хроматограмма смесн углеводородных газов, полученная прн питанин детектора переменным напряженнем с частотой 500 *гц*. Сорбент—алюмогель. Колонка 150×4,5 *мм*. Температура 25° С. Скорость потока водорода 22 *мл/мин*. Напряженне 100 *в*. Велнчнна пробы 0,3 *мл*

1 — метан; *2* — этан; *3* — этилен; *4* — пропан; *5* — пропнлен

На рис. 16 показана зависимость чувствительности детектора от частоты питающего напряжения. Измерения проведены при помощи широкополосного усилителя УИПП-2 с равномерной частотной характеристикой от 0 до 20 *кгц*. Чувствительность практически постоянна в области от 0 до 100, а затем сравнительно медленно убывает с ростом частоты. Спад кривой позволяет оценить инерционность детектора.

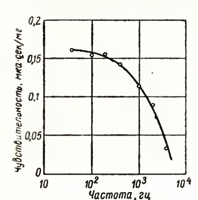


Рис. 16. Зависимость чувствительности ионизационно-пламенного детектора от частоты питающего напряжения. Напряжение 100 *в*

Питание детектора может производиться и промышленным напряжением частотой 50 *гц*, в этом случае отпадает необходимость в специальном генераторе. На рис. 17 приведена хроматограмма той же смеси, полученная при питании детектора непосредственно от сети через разделительный трансформатор напряжением 100 *в* и при использовании упомянутого выше усилителя 28 ИМ. Чувствительность детектора при этом полностью сохраняется.

* * *

Изложенные выше впервые полученные результаты подтверждают пригодность описанных конструкций ионизационно-пламенных детекторов для газовой хроматографии, особенно капиллярной.

Сравнение параметров ионизационно-пламенных детекторов.

Автор, дата, литературный источник	Вещество	Чувствительность		
		$\frac{мв \cdot мл}{мг}$	$\frac{мка \cdot сек}{мг}$	$\frac{ион}{молекула}$
Мак-Вильям, Дьюар, 1958 [8]	$(C_2H_5)_2O$ C_6H_6 C_6H_6	$1 \cdot 10^9$ $1 \cdot 10^{10}$ 800	$1 \cdot 10^3$ $1 \cdot 10^3$ 4	$1 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-3}$ $3 \cdot 10^{-6}$
Томпсон, 1959 [10]	C_6H_6	$1 \cdot 10^6$	0,6	$4 \cdot 10^{-7}$
Хольцхойзер, Куль, 1959 [11]	C_2H_6	$3,5 \cdot 10^7$	3,5	$3 \cdot 10^{-6}$
Онгкихонг, 1960 [12]	$н-C_4H_{10}$	$1,5 \cdot 10^7$	15	$1 \cdot 10^{-5}$
ОКБА, 1960	C_6H_6 C_6H_6 C_3H_6	$5 \cdot 10^5$ $2 \cdot 10^8$ 150	1,3 1,4 0,15	$1 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-6}$ $1 \cdot 10^{-7}$

* Схема с заземленным источником питания. Электроды детектора изолированы

** Схема с изолированным источником питания. Один из электродов детектора

Эти результаты показывают, что расстояние между электродами и скорость потока водорода заметным образом влияют на чувствительность детектора. Данное обстоятельство необходимо принимать во внимание при конструировании подобных приборов.

И, наконец, эти же результаты показывают, что для питания электродов может быть применено переменное напряжение. Этот вывод позволяет использовать в измерительной схеме усилитель переменного тока и соответственно повысить стабильность нуля сигнала детектора. Такие детекторы особенно перспективны для промышленных автоматических

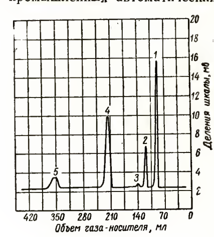


Рис. 17. Хроматограмма смеси углеводородных газов, полученная при питании детектора от сети переменного тока (через разделительный трансформатор). Сорбент — алюмогель. Колонка 150×4,5 *мм*. Температура 25°С. Скорость потока водорода 20 *мл/мин*. Напряжение 100 *в*. Величина пробы 0,2 *мл*

1 — метан; *2* — этан; *3* — этилен; *4* — пропан; *5* — пропилен

приводимых различными авторами

Флуктуационный шум		Минимальная обнаруживаемая концентрация			$r_{вх}$, *ом*	Схема	Примечание
мв	*мка*	*моль/мл*	*мг/мл*	*мг/сек*			
0,07 0,03 0,01	$7\cdot10^{-8}$ $3\cdot10^{-9}$ $7\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-15}$ $4\cdot10^{-17}$ $2\cdot10^{-10}$	$7\cdot10^{-11}$ $3\cdot10^{-12}$ $1\cdot10^{-5}$	$6\cdot10^{-11}$ $3\cdot10^{-12}$ $2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{9}$ $1\cdot10^{10}$ $1,5\cdot10^{5}$	* * *	С двумя горелками
0,5	$5\cdot10^{-7}$	$6\cdot10^{-12}$	$5\cdot10^{-7}$	$9\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{9}$(?)	*	
0,3	$3\cdot10^{-7}$	$3\cdot10^{-13}$	$1\cdot10^{-8}$	$9\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{10}$(?)	*	
0,1	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-13}$	$7\cdot10^{-9}$	$4\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{9}$	**	С двумя горелками
0,005 0,3 $<2\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-8}$ $4\cdot10^{-9}$ $<2\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-13}$ $2\cdot10^{-14}$ $2\cdot10^{-10}$	$1\cdot10^{-8}$ $2\cdot10^{-9}$ $1\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-8}$ $3\cdot10^{-9}$ $1\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{8}$ $7\cdot10^{10}$ $1\cdot10^{6}$	** ** *	На переменном токе с усилителем МВЛ-3

от корпуса.
заземлен.

хроматографов, в то время как для лабораторных приборов могут оказаться более удобными детекторы обычного типа с усилителями постоянного тока.

В заключение в таблице показан современный уровень развития ионизационно-пламенных детекторов. Особенно следует подчеркнуть, что высоких значений чувствительности, впервые полученных Мак-Вильямом и Дьюаром [8], не удалось повторить ни одному из последующих исследователей.

Причина высокой чувствительности детектора Мак-Вильяма и Дьюара заключается не в использовании усилительной схемы с низким уровнем флуктуационных шумов, а в весьма высокой ионизационной эффективности их прибора. Из рассмотрения данных, приведенных в шестом столбце табл. 1, следует, что в детекторе Мак-Вильяма и Дьюара регистрируется один ион (однозарядный *) примерно на каждую тысячу молекул анализируемого вещества, в то время как у других авторов эта величина примерно на три порядка ниже и составляет один ион на сто тысяч или даже на миллион молекул.

Поэтому основным направлением дальнейших работ по ионизационно-пламенным детекторам является изучение механизма ионизации водородного пламени с целью выяснения путей дальнейшего повышения ионизационной эффективности этих перспективных приборов.

---

* По имеющимся сведениям в водородном пламени образуются в основном однозарядные ионы.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. T. James. Сб.: „Vapour Phase Chromatography".— Ed. D. H. Desty. Butterworths Scientific Publications. London. 1957. С. 127.
2. H. Boer. Сб.: „Vapour Phase Chromatography".— Ed. D. H. Desty. Butterworths Scientific Publications. London. 1957. С. 169.
3. S. A. Ryce, W. A. Bryce. „Nature" (London). **179** (1957) 4558. С. 541.
4. R. A. W. Johnstone, A. Y. Douglas. „Chem. and Industr.". 1959. 5. С. 154.
5. J. E. Lovelock. „J. Chromatography". **1** (1958) 1 С. 35.
6. J. Y. McWilliam, R. A. Dewar. „Nature" (London). **181** (1958) 4611. С. 760.
7. J. Y. McWilliam. „J. Appl. Chem.". **9** (1959) 7. С. 379.
8. J. Y. McWilliam, R. A. Dewar. Сб.: „Gas Chromatography".— Ed. D. H. Desty. Butterworths Scientific Publications. London. 1958. С. 142.
9. J. Harley, W. Nel, V. Pretorius. „Nature" (London). **181** (1958) 4603. С. 177.
10. A. E. Thompson. „J. Chromatography". **2** (1959) С. 148.
11. H. Holzhäuser, M. Kuhl. Сб.: „Gas-Chromatographie".— Material zum 2-ten Symposium über Gas-Chromatographie in Böhlen. Oktober. 1959. Akademie-Verlag. Böhlen (DDR). 1959. На правах рукописи.
12. L. Ongkiehong. Автореферат диссертации.— Амстердам. 1960.
13. Х. Калькот. «Вопросы ракетной техники». 1958. 4. С. 78.
14. А. Кейлеманс. Хроматография газов.— Иностранная литература. М. 1959.
15. M. Dimbat, P. E. Porter, F. H. Stross. „Anal. Chem.". **28** (1956) 3. С. 290.
16. D. N. Grant. Сб.: „Gas Chromatography".— Ed. D. H. Desty. Butterworths Scientific Publications. London. 1958. С. 153.
17. А. А. Вестенберг. «Вопросы ракетной техники». 1958. 3. С. 69.

Г. К. СИБИРСКАЯ, А. И. ГРАЧЕВ, Г. Г. РЯБЧИКОВА

Институт физической химии АН СССР

ТЕРМОКОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ ДЕТЕКТОР

Детектор является одним из основных узлов всякого прибора для хроматографического анализа. К числу весьма распространенных детекторов относятся термокондуктометрические, т. е. основанные на измерении теплопроводности газовой или паровой смеси. Факторами, обусловливающими применимость детектора, в частности термокондуктометрического, являются:

1) его чувствительность: чем больше ее абсолютное числовое значение, тем меньшие количества примеси могут быть обнаружены детектором и, соответственно, с тем меньшими объемами вещества можно работать;

2) скорость реагирования детектора на изменение концентрации определяемого вещества;

3) стабильность нуля детектора;

4) степень независимости сигнала детектора от колебаний температуры, скорости и давления газа-носителя [1].

Первые два фактора в значительной степени определяются значением внутреннего объема приемника детектора. Чем меньше его внутренний объем, тем, естественно, меньше его инерция. Одной из величин, характеризующих чувствительность приемника термокондуктометрического детектора, является его постоянная a, зависящая от длины проволоки (плечевого элемента), ее радиуса и от радиуса канала, в котором находится проволока [2]

$$a = 2\pi l / \ln \frac{r_п}{r_к}, \tag{1}$$

где a — постоянная приемника термокондуктометрического детектора;
l — длина проволоки (плечевого элемента);

$r_п$ — радиус проволоки;

$r_к$ — радиус канала.

С увеличением длины и уменьшением радиуса проволоки чувствительность возрастает; она возрастает также с уменьшением диаметра канала, т. е. с уменьшением внутреннего объема приемника детектора. Поэтому для повышения чувствительности мы пошли как по пути уменьшения внутреннего объема приемника, так, одновременно, и по пути увеличения длины проволоки и уменьшения ее диаметра.

Разработанный нами термокондуктометрический приемник состоит из массивного латунного корпуса, верхняя часть которого выполнена в виде полого цилиндра. На рис. 1 и 2 дан общий вид приемника детектора, а на рис. 3. представлена его схема. Диаметр нижней части корпуса — 72 *мм*, верхней — 85 *мм*, высота — 155 *мм*. С торцовой поверхности в нижней массивной части цилиндра выполнены два цилиндрических гнезда диаметром 26 *мм* и глубиной 50 *мм*, в которые вставляют два латунных блока, высотой 32 *мм*. По центру каждого блока, во всю его длину, просверлен вертикальный канал диаметром 1,4 *мм*. На концах канала имеются расширения диаметром 4 *мм*, в которые вставляются пробки из фторопласта. Уплотнение из фторопласта частично входит и в узкую часть канала, оставляя свободным пространство на протяжении 20 *мм*. Эта часть канала, длиною 20 *мм* и диаметром 1,4 *мм* и является собственно ячейкой детектора. Ее объем составляет 0,03 *см*^{3}. В этом объеме коаксиально размещается плечевой элемент, выполненный из вольфрамовой проволоки диаметром 16 *мк*, длиною 24 *см*, сопротивлением 38 *ом* при 20° С. Вольфрамовая проволока навивается в виде спирали длиной 15 *мм* и диаметром 150 *мк*. Для закрепления в ячейке концы проволоки пропускают в медные капилляры диаметром 0,1 *мм*, которые затем завальцовывают в этом месте. Противоположные концы медных капилляров, являющиеся электрическими выводами, пропускают через центральное отверстие. в пробках из фторопласта. Пробки поджимают латунными фланцами, которые крепятся к блоку тремя винтами, чем обеспечивается герметичность ячейки. Фторопласт одновременно служит электроизоляцией для электрических выводов.

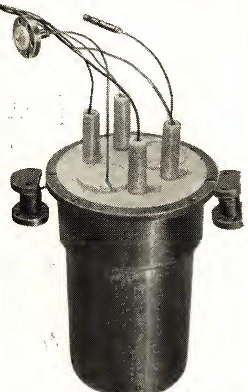


Рис. 1. Общий вид приемника с фторопластовой крышкой

Циркуляция газа осуществляется через трубки из нержавеющей стали внутреннего диаметра 0,7 *мм*, смонтированные в вертикальных каналах блока. Чтобы уменьшить влияние колебаний давления и скорости газа на работу детектора,

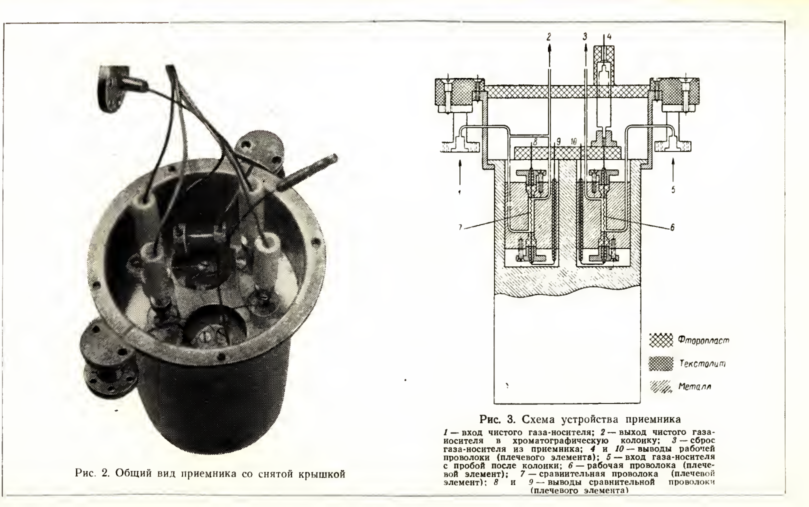


Рис. 2. Общий вид приемника со снятой крышкой

Рис. 3. Схема устройства приемника

1 — вход чистого газа-носителя; *2* — выход чистого газа-носителя в хроматографическую колонку; *3* — сброс газа-носителя из приемника; *4* и *10* — выводы рабочей проволоки (плечевого элемента); *5* — вход газа-носителя с пробой после колонки; *6* — рабочая проволока (плечевой элемент); *7* — сравнительная проволока (плечевой элемент); *8* и *9* — выводы сравнительной проволоки (плечевого элемента)

в газовом канале, подводящем газ-носитель к ячейке сравнения, сделан байпасс.

Каждый из двух блоков вставляется в гнезда корпуса на опорные кольца; образующийся зазор используется для вывода электрических проводов и для укрепления фланца. Выводы пропускают через соответственный вертикальный канал и изолирующую втулку из фторопласта. Расположение выводов газа и тока на торцовой части блока дает возможность свободно опускать блок в гнездо корпуса, тем самым облегчая сборку приемника. Монтаж электрических и газовых выводов в полом цилиндре, закрывающемся крышкой из фторопласта, дает возможность полностью погружать приемник детектора в термостат, чем обеспечивается необходимое термостатирование. Большая масса корпуса приемника способствует уменьшению температурного градиента.

Проволоки приемника детектора составляют плечи обычной мостовой электроизмерительной схемы. Сигнал неравновесия подается на электронный потенциометр типа ЭПП-09 с пределом измерения 10 *мв*. Время пробега кареткой всей шкалы составляет 2,5 *сек*.

В качестве газа-носителя при работе с детекторами был использован гелий.

Чувствительность прибора рассчитывалась [3] по формуле

$$S = AC_1C_2C_3/W \text{ мл} \cdot \text{мв}/\text{мг}, \qquad (2)$$

где C_1 — обратная величина скорости движения ленты самописца, *мин/см;*

C_2 — цена деления шкалы самописца, *мв/см;*

C_3 — скорость газа-носителя, *мл/мин;*

A — площадь пика, на диаграмме, *см*;

W — вес компонента, *мг*.

Чувствительность прибора определялась по пропану.

Была исследована зависимость чувствительности прибора от общего тока мостовой схемы (рис. 4), скорости потока газа-носителя (рис. 5) и температуры (рис. 6). С увеличением тока чувствительность возрастает, достигая постоянного значения 1850 *мл·мв/мг* при токе 320 *ма*.

Увеличение скорости потока газа-носителя приводит к уменьшению чувствительности. Однако уменьшение скорости потока газа с целью

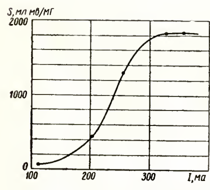


Рис. 4. Зависимость чувствительности детектора от общего тока мостовой схемы

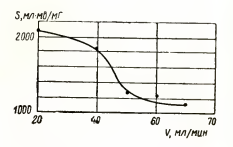


Рис. 5. Зависимость чувствительности детектора от скорости потока газа-носителя

увеличения чувствительности нежелательно, так как при этом наблюдается размазывание пиков.

Чувствительность детектора сравнительно мало зависит от температуры: так, при понижении температуры на 40° С чувствительность снижается на 10%.

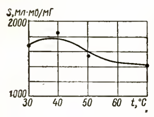


Рис. 6. Зависимость чувствительности детектора от температуры

Вторым моментом, определяющим работу детектора, является стабильность нуля (нулевой линии) и величина шумов. Стабильность нуля зависит от тока моста. С увеличением последнего дрейф нуля возрастает весьма незначительно. Так, если при токе 200 *ма* не наблюдается заметного дрейфа, то при повышении тока до 320 *ма* дрейф нуля составляет всего 0,05 *мв/ч*. Изменение тока на 10 *ма* приводит к смещению нулевой линии на 0,08 *мв*. Колебания температуры в пределах ±5° С не вызывают заметного отклонения нуля.

На стабильности нуля существенно сказывается изменение скорости потока газа-носителя. При скорости газа 20 *мл/мин* отмечается наибольшая чувствительность прибора, однако при этой скорости дрейф нуля составляет 2,6 *мв/ч*, тогда как при скорости 40 *мл/мин* дрейфа нуля не наблюдается вообще в течение 2—3 *ч*. При малой скорости газа также возрастают шумы, отсутствующие при более высоких скоростях.

Исходя из результатов проведенных исследований были установлены оптимальные условия работы данного детектора, а именно: ток 320 *ма*; температура 40° С; скорость газа-носителя 40 *мл/мин*.

Определенная в этих условиях чувствительность по пропану равна 1840 *мл · мв/мг*.

Было также определено количество вещества, дающее отклонение указателя на всю шкалу прибора, равное, в случае пропана, 0,048 *мг*.

Предлагаемая конструкция приемника детектора позволила значительно увеличить чувствительность прибора за счет уменьшения внутреннего объема ячейки до 0,03 *см*³. Минимальное количество вещества, определяемое на приборе, составляет для пропана около 0,005 *мг* или 10^{-7} моля.

Детектор отличается большой стабильностью нуля. Малое влияние температуры на стабильность исключает необходимость тщательного термостатирования. Применение фторопласта в качестве уплотнителя и изоляционного материала позволяет использовать приемник детектора до 200° С.

Высокая чувствительность детектора, дающая возможность работать с малыми пробами (порядка сотых долей миллиметра), позволяет его использовать в капиллярной хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Hardy, F. H. Pollard. „J. Chromatography". 2 (1959) 1.
2. А. Кейлеманс. Хроматография газов.— Иностранная литература. М. 1959.
3. M. Dimbat, P. E. Porter, F. H. Stross. „Anal. Chem.". 28 (1956) 3. С. 290.

РАЗДЕЛ IV

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ

А. М. ШЕРЕШЕВСКИЙ

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ

Современная масс-спектрометрия является одним из важнейших и универсальных методов физико-химических исследований веществ, широкое применение которого определяется тем, что для анализа и исследования веществ используется основная характеристика вещества — масса молекулы или атома.

Исторически наиболее эффективно методы масс-спектрометрии применялись для анализа изотопного состава элементов и измерения масс атомов [2]. Работа, проделанная в этой области при помощи масс-спектральной аппаратуры, сыграла большую, а в ряде случаев и решающую роль в изучении строения веществ и заложила основы современной ядерной физики. Методами масс-спектрометрии были открыты все стабильные изотопы, существующие в природе, изучена распространенность изотопов, измерение небольших вариаций которой легли в основу весьма важных исследований в геохимии и геофизике, осуществлен контроль изотопного состава ядерного горючего и т. п.

За последние 15 лет масс-спектрометры нашли применение для молекулярного (химического) анализа веществ [4]. Методами масс-спектрометрии контролируется молекулярный состав газовых смесей в нефтяной, химической и металлургической промышленности, исследуется структура сложных молекул, измеряется энергия внутримолекулярных связей и т. д.

Методы масс-спектрометрии основаны на разделении различающихся по массе и предварительно ионизированных молекул анализируемого вещества.

Процесс масс-спектрального анализа состоит из следующих последовательных операций:

1) превращение молекул анализируемого вещества в положительные ионы и формирование ионного пучка в электрическом поле, осуществляемые в источнике ионов;

2) разделение ионного пучка по массам в магнитном или электри-

ческом поле или в пространстве дрейфа, лишенном электрических и магнитных полей, осуществляемое в масс-анализаторе;

3) улавливание и регистрация ионов — раздельное измерение интенсивности каждой составляющей ионного пучка.

Интенсивность составляющей пучка (величина ионного тока) является мерой содержания соответствующего компонента в анализируемой смеси. Последовательность регистрации компонентов характеризует их массовые числа.

Указанные операции совершаются в условиях высокого вакуума, где длина свободного пробега ионов и молекул газа значительно больше линейных размеров источника ионов и масс-анализатора.

По способу разделения ионов в масс-анализаторе масс-спектрометры делятся на статические и динамические. В статических масс-спектрометрах используются постоянные или медленно меняющиеся во времени электрические или магнитные поля. В динамических масс-спектрометрах разделение ионов с различными массами происходит либо по времени пролета в пространстве, лишенном электрических и магнитных полей, либо в пространстве с высокочастотными электрическими полями [1,5].

По методу регистрации ионов масс-спектральные приборы делятся на масс-спектрографы, в которых одновременная регистрация ионов всех или части компонентов анализируемого вещества производится фотографическим способом, и масс-спектрометры, в которых регистрация ионов производится путем последовательного измерения ионного тока различных компонентов анализируемых веществ.

Масс-спектрографы, как правило, являются приборами ограниченного специального назначения (точное измерение масс атомов, исследование радиоактивных изотопов и т. д.) и для количественного анализа газов не применяются [2]. В противоположность этому масс-спектрометры получили широкое применение для решения различных аналитических и исследовательских задач.

Основной частью масс-спектрометра является масс-анализатор. Отдельные типы масс-анализаторов различаются конфигурацией и взаимной ориентацией электрических и магнитных полей, а также характером изменения полей во времени.

В отечественных приборах нашли практическое применение три типа масс-анализаторов: импульсный масс-анализатор с разделением ионов по времени пролета [1]; радиочастотный масс-анализатор [5] и масс-анализатор с разделением ионов в магнитном поле [9].

Принцип действия импульсного масс-анализатора основан на различии скоростей движения ионов, имеющих различную массу, при одинаковой начальной энергии, полученной в ускоряющем электрическом поле. Движение ионов с различной скоростью происходит в так называемом «пространстве дрейфа», лишенном электрических полей. При помощи импульсов напряжения, подаваемых в определенные моменты времени, выделяются ионы с определенной массой, попадающие на коллектор и создающие ток в его цепи *.

К группе динамических также относится радиочастотный масс-анализатор, в котором разделение ионов с различной массой и одинаковой начальной энергией, происходит в зависимости от изменения

---

* Более подробные данные по этому типу масс-анализатора, а также по масс-спектрометру, в котором использован импульсный метод разделения ионов, см. в статье Н. С. Белова в настоящем сборнике.

их энергии в электрических высокочастотных полях, создаваемых в трехсеточных каскадах * [5].

Преимущественное применение в СССР и за рубежом получили масс-спектрометры с разделением ионов в однородном магнитном поле.

Упрощенная схема, иллюстрирующая разделение ионов в поперечном магнитном поле, приведена на рис. 1, где изображено 180° поле, направленное перпендикулярно плоскости чертежа [9].

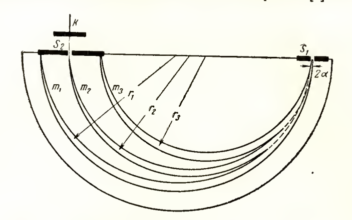


Рис. 1. Схема разделения ионов по массам в поперечном магнитном поле

S_1 — выходная щель источника; 2α — угол расходимости ионного пучка; r_1, r_2, r_3 — радиусы траекторий ионов с массами m_1, m_2, m_3; S_2 — входная щель приемника ионов; K — коллектор

Траектория иона определяется из условия равновесия центробежной силы $F_1 = \frac{mv^2}{r}$ и силы $F_2 = Hev$, действующей на заряженную частицу со стороны магнитного поля.

Здесь m — масса и e — электрический заряд иона, H — напряженность магнитного поля; v — скорость иона.

Условие динамического равновесия имеет вид

$$\frac{mv^2}{r} = Hev; \quad mv = Her. \tag{1}$$

Направление силы F_2 перпендикулярно направлению движения иона.

Из уравнения (1) видно, что при неизменном количестве движения mv иона радиус траектории постоянен, т. е. траектория является окружностью.

Ионы, имеющие одинаковый электрический заряд, перед входом в магнитное поле, приобретают в источнике ионов одну и ту же энергию, определяемую из условия

$$eU = \frac{mv^2}{2}, \tag{2}$$

При постоянстве энергии скорость v и количество движения mv для ионов с различной массой различны. Соответственно различны и радиусы траекторий.

* Детальные сведения о радиочастотном масс-спектрометре см. в ст. А. Э. Рафальсона в настоящем сборнике.

Из (1) и (2) находим

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{2mU}{e}}, \tag{3}$$

откуда следует, что при прочих равных условиях радиус траектории иона будет тем больше, чем больше его масса. Следовательно для случая, изображенного на рис. 1, справедливы неравенства

$$r_1 < r_2 < r_3; \quad m_1 < m_2 < m_3.$$

Как видно из рис. 1, сквозь щель S_2 проходят ионы только одной массы m_2. Остальные ионы задерживаются. Ионы, попадающие на коллектор K, нейтрализуются на нем, превращаясь в молекулы, лишенные заряда, и создают в цепи коллектора электрический ток.

Как было сказано, величина ионного тока является мерой интенсивности потока ионов и пропорциональна содержанию ионов данной массы в общем ионном пучке.

Рассмотрим теперь вопрос о величине пространственной расходимости составляющих ионного пучка в магнитном поле. Этот вопрос имеет существенное значение при определении одного из основных параметров масс-спектрометра — разрешающей способности.

Траектории ионов с массами m и $m+\Delta m$ различаются по величине радиуса на Δr.

Из (3) следует, что относительное различие радиусов связано с различием масс формулой

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta m}{2m} \tag{4}$$

Отсюда, учитывая уравнение (3), можно определить величину дисперсии D, которая является мерой пространственной расходимости составляющих ионного пучка

$$D = 2\Delta r = r \frac{\Delta m}{m}, \tag{5}$$

т. е. дисперсия пропорциональна радиусу траектории. Обычно численное значение дисперсии определяется для относительной разности масс $\frac{\Delta m}{m} = 0{,}01$. В этом случае $D = 0{,}01\ r$.

Чем больше дисперсия, тем лучше удается осуществить раздельную регистрацию отдельных компонентов ионного пучка.

Последовательная регистрация составляющих ионного пучка, т. е. развертка осуществляется или изменением напряженности магнитного поля при постоянной энергии ионов, или изменением энергии ионов путем изменения ускоряющего напряжения в источнике ионов при сохранении напряженности магнитного поля в масс-анализаторе. В обоих случаях в щель S_2 последовательно попадают ионы различной массы, что дает возможность раздельной регистрации всех составляющих ионного пучка.

В магнитном поле осуществляется не только разделение общего ионного пучка на составляющие, но также и пространственная фокусировка каждого из ионных пучков, состоящих из ионов с одинаковой массой. Фокусировка осуществляется для ионных пучков по направлению, т. е. имеющих угол расходимости $2\alpha > 0$ при входе в магнитное

поле. При выводе общих формул фокусировки по направлению рассматривается магнитное поле произвольной формы с резко очерченными граиицами.

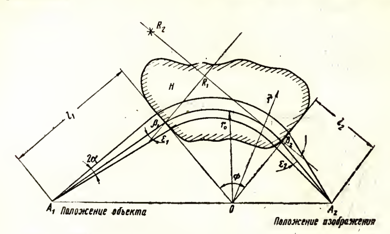


Рис. 2. Схема фокусировки ионного пучка в поперечном магнитном поле

2α — угол расходимости пучка; l_1 и l_2 — длины «плеч» центральной траектории частиц; B_1R_1 и B_2R_2 — нормали к границам магнитного поля в точках B_1 и B_2; ε_1 и ε_2 — углы между центральной траекторией и нормалями к границам магнитного поля; r_0 — радиус центральной траектории частиц

На рис. 2 схематически изображен общий случай фокусировки, когда объект и изображение находятся вне магиитного поля. Для случая, когда $l_1 = l_2 = l$ и $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, т. е. когда ось пучка перпендикуляриа граиице поля, условие фокусировки имеет вид

$$l = r\,(\mathrm{ctg}\,\Phi + \mathrm{cosec}\,\Phi). \qquad (6)$$

Этот частный случай иаиболее широко используется в масс-спектрометрах. Получаемая в такой системе фокусировка не является идеальиой. Во всех случаях имеет место уширение «изображения» за счет различных аберраций, основными из которых являются сферическая и хроматическая аберрации (по аналогии с геометрической оптикой). Уширеиие «изображения» за счет сферической аберрации в даииом случае, т. е. при $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$ и при плоской граиице поля, равио

$$2r\,\alpha\,(1 - \cos\alpha) \sim r\,\alpha^2. \qquad (7)$$

Это означает, что фокусировка устраняет аберрации первого порядка $r\alpha$. Для получения более совершенной фокусировки, устраняющей аберрации второго порядка — $r\alpha^2$, в масс-аиализаторах применяется магиитное поле со специальной формой границ [10].

Хроматическая аберрация в иоиио-оптических системах возникает из-за различия иоиов по величине энергии. Это различие определяется главиым образом процессами в источнике ионов. Чем больше энергия иоиов, тем меньше относительиая величииа разброса ионов по эиергии, а следовательно, тем меньше хроматическая аберрация.

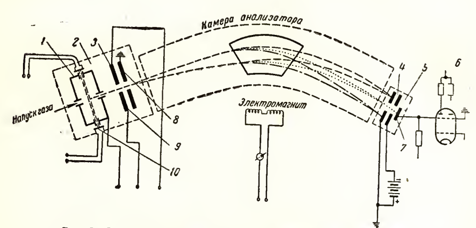
В масс-спектрометрах с одиородным магнитиым полем применяются масс-анализаторы различной коиструкции. Наиболее употреби-

32*

тельны масс-анализаторы с секторным полем, магниты которых имеют сравнительно малые габариты и вес.

На рис. 3 схематически изображен масс-анализатор секторного типа с источником и приемником ионов применительно к анализу газов.

Основными элементами простейшего источника ионов являются ионизационная камера, накаленный катод и электроды ионно-оптической системы.



Рнс. 3. Схема масс-анализатора с секторным магннтным полем

1 — ионизационная камера; 2 — источннк ионов; 3 — отклоняющий электрод; 4 антидинатронный электрод; 5 — прнемннк ионов; 6 — электрометрический каскад; 7 — коллектор; 8 — ускоряющая линза; 9 — вытягивающнй электрод; 10 — катод

Сущность процессов, протекающих в источнике ионов, состоит в том, что электроны, эмитируемые накаленным катодом, ускоряются за счет разности потенциалов между катодом и ионизационной камерой и, бомбардируя молекулы газа в камере, вызывают возникновение положительных ионов. При этом появляются не только молекулярные ионы, т. е. молекулы, лишенные одного электрона, но также всевозможные осколочные ионы, представляющие собой ионизированные обломки молекул. Так, например, при бомбардировке электронами молекул CO_2 образуются, кроме иона CO_2^+, также ионы CO^+, O^+ и C^+. Относительная концентрация этих ионов зависит от энергии ионизующих электронов и структуры молекул. Ионизации подвергаются молекулы всех газов, присутствующих в ионизационной камере. Чем сложнее структура молекул, тем больше число различных осколочных ионов возникает в источнике.

Образовавшиеся ионы вытягиваются через выходную щель в ионизационной камере электрическим полем, которое создается вытягивающим электродом, ускоряются в электрическом поле и выходят в виде ионного пучка через щель в ускоряющей линзе. В изображенном на схеме источнике формирование ионного пучка осуществляется главным образом за счет коллимации. При этом щель в ускоряющем электроде вырезает из сравнительно широкого пучка ионов узкую ленту с малым апертурным углом. Для корректировки направления ионного пучка служит отклоняющий электрод.

Для работы масс-спектрометра важное значение имеет упомянутый выше разброс ионов по энергии, который обусловлен, главным образом, наличием градиента потенциала в области, где возникают

ионы. Чем меньше градиент электрического поля в ионизационной камере и ширина электронного пучка в ней, тем меньше разброс ионов по энергии. Однако уменьшение градиента поля ведет к ухудшению условий вытягивания ионов, а следовательно, к уменьшению ионного тока, что, в конечом счете, снижает чувствительность масс-спектрометра.

Источник ионов с ионизацией электронным ударом может быть использован также для анализа твердых веществ. В этом случае один из катодов заменяется тиглем, в который помещается анализируемая проба. При нагревании тигля за счет теплового излучения нагревателя или при непосредственном нагреве электрическим током проба испаряется.

Основными параметрами источника ионов являются «светосила», разброс ионов по энергии и угол расходимости ионного пучка. «Светосила» определяется, как отношение числа ионов, выходящих из источника к общему числу образующихся в нем ионов. «Светосила» источников ионов с оптической системой, изображенной на рис. 3, составляет обычно 0,1—1%. Применяя более совершенные оптические системы, удается значительно повысить «светосилу» и величину ионного тока, что имеет важное значение при анализе микропримесей и микроколичеств веществ.

Величина ионного тока, создаваемого источником, достигает 10^{-9}—10^{-8} *а*.

Величина разброса ионов по энергии различна для различных источников и зависит от конструкции и примененного в источнике метода образования ионов. Наименьший (порядка десятых долей *эв*) разброс по энергии имеет место в так называемом ленточном источнике, применяемом для анализа твердых веществ, в котором возник-

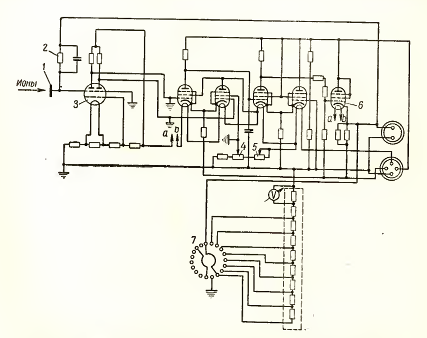


Рис. 4. Схема электрометрического усилителя постоянного тока

1 — коллектор; *2* — высокоомное входное сопротивление; *3* — двойной тетрод; *4* и *5* — потенциометры грубой и точной регулировки «нуля»; *6* — выходная лампа усилителя; *7* — переключатель нагрузки на выходе усилителя

новение ионов происходит на эквипотенциальной поверхности накаленной металлической ленты. При использовании источников с электронным ударом удовлетворительные характеристики масс-спектрометров могут быть получены при разбросе ионов по энергии порядка 1,5—2 *эв*.

Улавливание ионов в приемнике масс-спектрометра производится коллектором, включенным во входную цепь канала измерения ионного тока. Для обеспечения оптимального режима работы масс-спектрометра ширина входной щели приемника ионов должна быть равна ширине ионного пучка в плоскости входной щели или несколько превышать ее. Для устранения влияния вторичной электронной эмиссии на результаты измерений служит антидинатронный электрод.

Обычно в масс-спектрометрах изменяют ионные токи в пределах от минимальной величины, определяемой возможностями измерительной техники, до максимальной величины порядка 10^{-9} *a*. При этом вели-

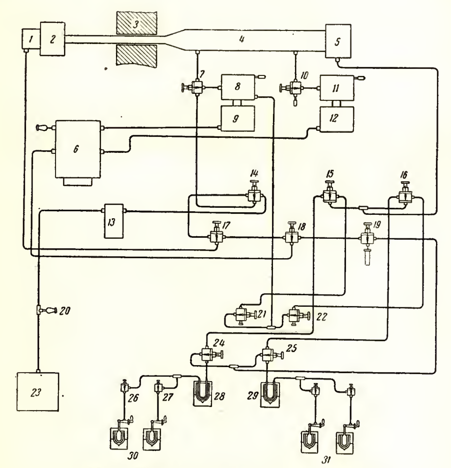


Рис. 5. Вакуумная система масс-спектрометра МИ 1305

1 — электрометрический каскад усилителя постоянного тока; *2* — приемник ионов; *3* — электромагнит; *4* — камера анализатора; *5* — источник ионов; *6* — форвакуумный баллон; *7, 10* — высоковакуумные вентили; *8, 11* — высоковакуумные ловушки; *9, 12* — диффузионные ртутные насосы; *13* — форвакуумная ловушка; *14, 17, 18, 19, 21, 22, 24, 25, 26, 27* — вакуумные запорные вентили; *15—16* — дозирующие вентили; *20* — датчик термопарного манометра; *23* — форвакуумный насос; *28, 29* — U-образные трубки с сосудами Дьюара; *30, 31* — ампулы для анализируемой и эталонной проб с сосудами Дьюара

чина динамического диапазона является одним из основных параметров, определяющих чувствительность масс-спектрометра.

В отечественных масс-спектрометрах для измерения ионного тока применяются электрометрические усилители постоянного тока с отрицательной 100%-ной обратной связью и линейной характеристикой. Электрическая схема такого усилителя изображена на рис. 4. Усилитель выполнен по балансной схеме, в которой входной каскад собран на электрометрическом двойном тетроде. Чувствительность усилителя составляет $5 \cdot 10^{-15}$ *а* при входном сопротивлении $5 \cdot 10^{11}$ *ом*, коэффициент усиления по току — 10^4—10^5, постоянная времени 1 *сек*.

Важной конструктивной частью масс-спектрометров являются вакуумные системы, к которым предъявляются весьма высокие требования: обеспечение высокого вакуума в камере анализатора и источнике ионов, возможность многократной сборки и разборки без нарушения геометрии ионно-оптической системы, возможность многократного прогрева для очистки от адсорбированных веществ без нарушения герметичности прибора.

Этим требованиям удовлетворяет применяемая в масс-спектрометрах цельнометаллическая вакуумная система с пластически деформируемыми прокладками из меди или алюминия, примером которой может служить вакуумная система масс-спектрометра МИ 1305, изображенная на рис. 5.

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ

К числу основных параметров, определяющих метрологические свойства масс-спектрометров, относятся:

диапазон массовых чисел;

разрешающая способность;

чувствительность;

относительная погрешность.

Диапазон масс, в пределах которого осуществляется анализ веществ на магнитном масс-спектрометре, зависит от радиуса центральной траектории ионов и пределов регулирования напряженности магнитного поля масс-анализатора и ускоряющего напряжения. В масс-спектральных газоанализаторах диапазон масс обычно составляет от 1 до 100 *м. е.*, в изотопных приборах и масс-спектрометрах для молекулярного анализа тяжелых веществ верхний предел диапазона достигает 400—600 *м.е.*

Разрешающая способность характеризует возможность раздельной регистрации компонентов с малой относительной разностью масс. Разрешающая способность приборов с магнитным анализатором зависит от величины дисперсии, ширины щелей источника и приемника, относительной величины разброса энергии ионов в источнике, величины давления в камере анализатора, точности юстировки магнита и т. д. Численное значение разрешающей способности R для анализатора с однородным полем при фокусировке второго порядка может быть определено по формуле

$$R = \frac{r_0}{2S_1 + r_0 \alpha^3 + r_0 \frac{\Delta U}{U}}, \qquad (8)$$

где S_1 — ширина щели источника;

$r_0\alpha^3$ — цилиндрическая аберрация 3-го порядка;

$\frac{\Delta U}{U}$ — разброс ионов по энергии в относительных единицах;

r_0 — радиус центральной траектории.

Требования к величине необходимой разрешающей способности зависят от назначения масс-спектрометра. Масс-спектральные газоанализаторы общего назначения имеют разрешающую способность порядка 50—100. Для изотопных приборов она обычно находится в пределах 300—1000. Наибольшей разрешающей способностью обладают приборы для анализа веществ, содержащих мультиплеты масс, т. е. компоненты, весьма мало различающиеся по массе ($CO - N_2$, $D_2 - He^4$, $H_2 - D$ и другие).

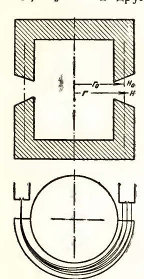


Рис. 6. Схема масс-анализатора с неоднородным магнитным полем

r_0 — радиус центральной траектории ионов; H_0 — напряженность магнитного поля в точках с радиусом r_0; H — напряженность магнитного поля в точках с радиусом r

Для повышения разрешающей способности масс-спектрометров перспективным является применение масс-анализатора с неоднородным аксиально-симметричным магнитным полем (рис. 6), предложенное Н. Е. Алексеевским [3]. Распределение напряженности поля в этом анализаторе характеризуется формулой

$$H = H_0 \left(\frac{r}{\Delta r_0}\right)^n, \tag{9}$$

где H — напряженность поля в точках с радиусом r;

H_0 — напряженность поля в точках центральной траектории $r=r_0$;

n — показатель степени **неоднородности** поля.

Фокусировка ионов в этом поле осуществляется только в случае $n<1$.

Величина дисперсии определяется формулой

$$D = \frac{0{,}01\%\, r_0}{1-n}. \tag{10}$$

Неоднородное аксиально-симметричное поле применено в разработанном СКБ аналитического приборостроения масс-спектрометре МВ 2302, имеющем высокую разрешающую способность, что дает возможность анализировать вещества, содержащие мультиплеты масс.

Наиболее перспективным, хотя и наиболее сложным направлением в повышении чувствительности и разрешающей способности масс-спектрометров является применение масс-анализаторов с тройной фокусировкой, т. е. с фокусировкой по двум направлениям и по энергии. Теория таких масс-анализаторов разработана А. Ф. Маловым [11].

Чувствительность масс-спектрометра обычно характеризуется минимальной относительной концентрацией регистрируемого компонента. Это определение чувствительности соответствует анализу малых примесей в пробе, если размер пробы практически не ограничен, например, при промышленном анализе газов.

В отличие от этого чувствительность характеризуется минимальным абсолютным содержанием компонента в анализируемой пробе, если анализу может быть подвергнуто лишь весьма ограниченное количество вещества. Этому случаю соответствует анализ малых количеств продуктов ядерных реакций, газов в металлах, определение геологического возраста по изотопному составу аргона, и ряд других анализов [4].

В обоих случаях чувствительность зависит от светосилы ионно-оптической системы в целом, т. е. от отношения числа регистрируемых ионов к общему числу ионов, образовавшихся в источнике, от разрешающей способности прибора и от относительной интенсивности остаточного масс-спектра. Чувствительность масс-спектрометра различна для разных веществ и тем больше, чем выше степень ионизуемости молекул вещества.

Чувствительность отечественных приборов лежит в пределах от 0,1 до 0,001%. Минимальное количество газа в пробе — порядка десятой доли кубического сантиметра (объем газа отнесен к атмосферному давлению). При анализе изотопного состава твердых веществ минимальное содержание компонента в пробе (при 100% ионизации) — порядка 10^{-13} *г*. Столь высокая чувствительность достигается путем применения электронных умножителей.

Быстрое развитие новых областей науки и промышленности ставит перед масс-спектрометрией ряд новых, весьма сложных задач. Например, для контроля материалов и продуктов химии синтетических полимеров в производстве полупроводниковых материалов и сверхчистых металлов необходимы приборы, способные определять различные примеси на уровне 10^{-4}—10^{-8}%. Таким требованиям современные масс-спектрометры удовлетворяют лишь частично.

Основные направления в повышении чувствительности масс-спектрометров сводятся к следующему:

1) повышение чувствительности канала измерения ионного тока;
2) повышение «светосилы» источника ионов и прибора в целом;
3) уменьшение интенсивности остаточного масс-спектра;
4) улучшение формы линий масс-спектра за счет уменьшения разброса ионов по энергии.

Основным направлением повышения чувствительности канала измерения ионного тока явилось применение электронных умножителей [7]. В СКБ аналитического приборостроения разработан счетчик ионов типа СИ-01, в котором использован электронный умножитель с открытым входом. Умножитель имеет большой коэффициент усиления и устойчив к воздействию атмосферного воздуха. Применение счетчика ионов дает возможность измерять ионный ток порядка 10^{-18} *а*, что повышает чувствительность по сравнению с обычными электрометрическими усилителями в 2000 раз.

В целях повышения «светосилы» источников ионов в СКБ аналитического приборостроения разработана новая ионно-оптическая система, использованная в трехленточном источнике ионов для анализа твердых веществ. «Светосила» источника достигает 20—25%, т. е. более чем в 50 раз превышает «светосилу» обычных ленточных источников ионов. В этом же направлении ведутся работы по созданию «светосильного» газового источника.

Наиболее сложными задачами в общей проблеме повышения чувствительности являются уменьшение интенсивности остаточного масс-спектра и «фона» между линиями. Последняя задача непосредственно связана с повышением разрешающей способности масс-спектрометров.

Для снижения интенсивности остаточного масс-спектра и уменьшения «памяти» прибора при анализе сильно сорбирующихся веществ может быть использован метод модуляции интенсивности молекулярного пучка, разработанный Институтом химической физики АН СССР. Сущность метода состоит в периодическом перекрытии заслонкой газового потока, поступающего в источник ионов. При этом измеряется только переменная составляющая ионного тока, что значительно снижает интенсивность остаточного масс-спектра.

Относительная погрешность анализов масс-спектрометров имеет особенность, обусловленную тем, что калибровка приборов производится по эталонным пробам и чистым компонентам. Тем самым значительно снижается величина систематической погрешности и в суммарной погрешности основное значение приобретает случайная погрешность, т.е. воспроизводимость измерений.

Высокая воспроизводимость достигается путем применения компенсационных методов измерения. При анализе молекулярного состава погрешность измерений составляет 2—3%, что удовлетворяет требованиям большинства аналитических задач.

АНАЛИЗ ГАЗОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Анализ молекулярного состава газовых смесей на масс-спектрометрах за последние годы получил практическое применение не только в условиях лабораторий, но также и в производственных условиях для контроля технологических процессов [7].

По сравнению с другими методами масс-спектральный анализ имеет некоторые особенности.

Специфика процессов возникновения ионов при электронной бомбардировке приводит к тому, что масс-спектры анализируемых смесей содержат, кроме основных линий, также большое число побочных линий осколочных ионов, усложняющих расшифровку этих спектров.

Примером масс-спектра газовой смеси является спектр смеси метана, этилена и бутана, изображенный на рис. 7. Спектр содержит 22 линии различной интенсивности. В данном случае расшифровка спектра не представляет особых трудностей, так как каждому компоненту соответствуют отдельные линии. В тех же случаях, когда линии перекрываются, приходится решать систему алгебраических уравнений, число которых соответствует числу неизвестных величин. Решение этой системы может производиться на счетно-аналитических машинах.

На рис. 7 приведены также расчетные формулы для вычисления разрешающей способности масс-спектрометра и относительной интенсивности $U_ф$ «фона» между линиями масс-спектра. Значения величин в формулах поясняются вспомогательным графиком в верхней части рисунка.

Для проведения анализов масс-спектрометр должен быть снабжен системой подготовки газа. Напуск газа в источник ионов должен производиться без дискриминации отдельных компонентов, т. е. таким образом, чтобы изменение содержания одних компонентов не сказывалось на результатах измерения других компонентов. Для этого необходимо обеспечивать молекулярный характер натекания газа в источник ионов, при котором скорость натекания для каждого из компонентов является линейной функцией парциального давления этого компонента, независимо от содержания других компонентов. Натекание происходит через диафрагму с отверстиями диаметром 10—15 *мк* [14].

Применение масс-спектральных газоанализаторов эффективно при анализе многокомпонентных смесей, когда контроль ведется по несколь-

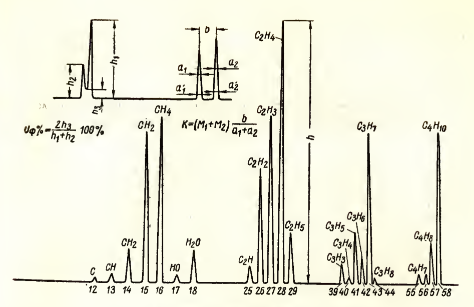


Рис. 7. Масс-спектр газовой смеси $CH_4+C_2H_4+C_4$

n, n_1, n_2 — интенсивности линий масс-спектра; n_3 — интенсивности «фона» между линиями масс-спектра; M_1, M_2 — массовые числа линий масс-спектра с интенсивностями соответственно n_1 и n_2; b — расстояние между линиями масс-спектра; a_1 и a_2 ширина линий на полувысоте; a'_1 и a'_2 — ширина линий на уровне 5% полной высоты; K — разрешающая способность масс-спектрометра на полувысоте линий; $И_ф$ — относительная интенсивность «фона» между линиями (8%)

ким компонентам. Общее число компонентов в анализируемой смеси может достигать 20—25.

Анализируемыми компонентами, как правило, являются водород, кислород, азот, окись и двуокись углерода, сероводород, газообразные углеводороды. Для анализа простых смесей предпочтительно применение автоматических газоанализаторов других типов, ввиду высокой стоимости, сложности конструкции и эксплуатации масс-спектрометров.

Сравнительная оценка масс-спектрометров, основанных на различных принципах разделения ионов по массам, показывает, что для каждого из них наиболее эффективными являются определенные, свои области применения. Так, например, радиочастотный масс-спектрометр может быть использован для анализа газов при откачке электровакуумных приборов, где необходим портативный и простой в эксплуатации прибор. Импульсный масс-спектрометр в сочетании с осциллоскопической трубкой, благодаря своему быстродействию, может, как показывает зарубежный опыт, с успехом применяться при исследовании быстропротекающих процессов — для анализа газов при работе двигателей внутреннего сгорания и т. п. Статические масс-спектрометры, по-видимому, еще длительное время будут применяться для периодического анализа при выполнении исследовательских и лабораторных работ с повышенной точностью.

За последние годы в СССР и за рубежом получили развитие автоматические масс-спектрометры для непрерывного анализа молекулярного состава газовых смесей. В США такие приборы нашли применение в нефтеперерабатывающей промышленности, а также в производстве синтетических материалов, где ими осуществляется контроль исходных материалов, а также промежуточных и конечных продуктов производ-

ства. В ряде случаев осуществлено автоматическое регулирование технологических процессов [12].

В СССР ведутся работы по созданию приборов подобного типа. Примером автоматического масс-спектрометра может служить масс-спектрометр типа МХ1201*, разработанный СКБ аналитического приборостроения.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРЫ

В Советском Союзе разработан ряд типов масс-спектрометров [6, 13]. Для соблюдения единой системы присвоение условных обозначений масс-спектрометров производится по классификационной таблице, в зависимости от используемого принципа разделения ионов и назначения масс-спектрометров.

Таблица условных обозначений масс-спектрометров

Группы масс-спектрометров	Индекс
Для анализа молекулярного (химического) состава	МХ
Для анализа изотопного состава	МИ
С высокой разрешающей способностью	МВ

Принципы разделения ионов	Индекс
В магнитном однородном поле	1
В магнитном неоднородном поле	2
	3
Магнитно-динамический	4
По времени пролета	5
Радиочастотный	6

Область применения	Индекс
Индикаторы	1
Приборы для производственного контроля	2
Приборы для лабораторных исследований	3
Приборы для специальных условий	4

Пример обозначения:

Масс-спектрометр для анализа химического состава (МХ) с магнитным однородным полем (1) для лабораторных исследований (3), вторая модель (02) — МХ 1302.

* См. статью Л. Н. Озерова в настоящем сборнике.

Рис. 8. Масс-спектрометр МИ 1305

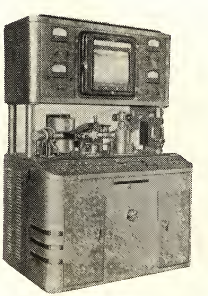


Рис. 9. Масс-спектрометр МХ 1302

На рис. 8 показан серийно выпускаемый прибор МИ 1305, предназначенный для анализа изотопного состава газов, жидкостей и твердых веществ. Прибор имеет статический секторный масс-анализатор.

Конструктивно масс-спектрометр состоит из двух частей: аналитической и измерительной. В аналитической части размещены электромагнит и камера масс-анализатора, вакуумная система с насосами, коммуникациями и вентилями. В верхней части каркаса находится блок манометров и блок питания ленточного источника ионов. Измерительная часть содержит электронные блоки питания электромагнита, источника ионов, усилители ионного тока, индикатор массовых чисел, электронный потенциометр и другие измерительные и вспомогательные устройства. Ниже приводятся основные технические данные прибора.

Диапазон измерения по массовым числам — 1—400 *м. е.*

Разрешающая способность — 300.
Относительная погрешность анализа:
при однолучевом методе — ±1%,
при компенсационном методе — ±0,2%.
Радиус центральной траектории — 200 *мм.*
Максимальная чувствительность по анализу — 10^{-3} %.

Для молекулярного анализа газовых смесей разработан и серийно выпускается масс-спектрометр МХ 1302, изображенный на рис. 9. Прибор имеет статический секторный масс-анализатор. Нижняя и средняя часть корпуса прибора содержит вакуумную систему и систему напуска анализируемого газа. В верхней части размещены электронные блоки и электронный потенциометр. Система напуска состоит из ртутного манометра, баллона, вентиля и диафрагмы с отверстиями, имеющими диаметр порядка 0,01 *мм.* Молекулярный режим натекания газа соблюдается при давлении газа в баллоне до 1 *мм* рт. ст. Прибор характеризуется следующими основными техническими данными:

Диапазон измерения по массовым числам — 1—300 *м. е.*
Разрешающая способность — 80.
Относительная погрешность анализа — ±2%.
Радиус центральной траектории — 100 *мм.*
Максимальная чувствительность по анализу — 0,02%.

Значительный интерес представляет масс-спектрометр МВ 2302 с высокой разрещающей способностью, внешний вид которого показан на рис. 10. Масс-спектрометр предназначен для анализа газов, содержащих мультиплеты масс и для изотопного анализа. В аналитической части размещен 180° масс-анализатор с электромагнитом. Коэффициент неоднородности поля $n = 0{,}87$. Прибор имеет следующие основные параметры.

Диапазон измерения по массовым числам — 1—300 *м. е.*
Разрешающая способность (на полувысоте линий) — 5000.
Относительная погрешность анализа — ±5%.
Радиус центральной траектории — 200 *мм.*
Максимальная чувствительность по анализу — 0,001%.

Прибор этого типа успешно демонстрировался во Дворце науки на Всемирной выставке в Брюсселе.

В СКБ аналитического приборостроения закончена разработка высокочувствительного масс-спектрометра МИ 1306, предназначенного

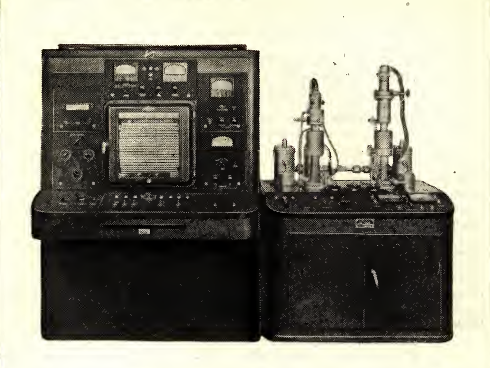


Рис. 10. Масс-спектрометр МВ 2302

Рис. 11. Масс-спектрометр МИ 1306

для анализа изотопного состава твердых веществ (включая микроколичества) и газов. Внешний вид прибора представлен на рис. 11.

В комплект прибора входит счетчик ионов СИ-01 с электронным умножителем.

Основные параметры прибора:

Диапазон измерения по массовым числам — 1—400 *м. е.*
Разрешающая способность (на полувысоте линий) — 2000.
Относительная погрешность анализа — ±5%.
Радиус центральной траектории — 300 *мм*.
Максимальная чувствительность (для урана) — 10^{-11} *г*.

Для анализа молекулярного состава газов, жидкостей и твердых веществ с большой упругостью пара в СКБ аналитического приборостроения при участии Института химической физики разработан и передан для серийного производства масс-спектрометр МХ 1303 (рис. 12).

Основное назначение прибора — анализ средних и тяжелых углеводородов. В приборе обеспечиваются подогрев и стабилизация температуры источника ионов и системы напуска, автоматическое переключение чувствительности канала измерения ионного тока при записи масс-спектров и возможность работы источника ионов при малом ионизирующем напряжении (от 5 *в*) за счет применения низковольтной электронной пушки. Масс-спектрометр МХ 1303 оборудован вакуумным шлюзом для ввода твердых и жидких проб. Прибор имеет следующие технические характеристики:

Диапазон измерения по массовым числам — 1—600 *м. е.*
Разрешающая способность — 300.
Относительная погрешность анализа — ±2%.
Радиус центральной траектории — 200 *мм*.
Максимальная чувствительность по анализу — 0,001%.

Рис. 12. Масс-спектрометр МХ 1303

СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЗАРУБЕЖНЫМ УРОВНЕМ И БЛИЖАЙШИЕ ЗАДАЧИ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

За рубежом разработка и промышленный выпуск масс-спектрометров осуществляются в США, Англии, ФРГ, Японии и Италии. Ведущими фирмами производится выпуск значительного числа различных типов масс-спектрометров. Так, например, фирма «Консолидейтед Электродайнемикс Корпорейшн» (США) выпускает 10 типов приборов, фирма «Метрополитен-Виккерс» (Англия) — 13 типов, фирма «Атлас- Верке» — 7 типов и т. д.

При сопоставлении отечественной и зарубежной масс-спектрометрии можно сделать следующие выводы.

По своим техническим характеристикам отечественные масс-спектрометры не уступают, а в ряде случаев превосходят соответствующие зарубежные приборы. Примерами могут служить масс-спектрометр МВ 2302, имеющий высокую разрешающую способность при сравнительно малых габаритах, и прибор МХ 6401, по всем основным параметрам (включая габариты и вес) превосходящий аналогичные зарубежные образцы.

Номенклатура серийно выпускаемых за рубежом масс-спектрометров шире отечественной. Это объясняется большим числом конкурирующих фирм, изготовляющих масс-спектральную аппаратуру. Отсутствие координации разработок приборов, характерное для капиталистической системы, приводит к тому, что разными фирмами выпускаются приборы с одинаковыми или весьма близкими параметрами, даже в пределах одной и той же страны. По количеству выпускаемых масс-спектрометров отечественная промышленность уступает промышленности США, хотя и превосходит другие страны.

Зарубежными фирмами серийно выпускаются масс-спектрометры для периодического анализа веществ в лабораторных условиях и автоматические приборы непрерывного действия, снабженные счетно-решающими устройствами. В СССР наибольшее развитие получили лабораторные масс-спектрометры для периодического анализа.

В числе ближайших задач по дальнейшему развитию отечественной масс-спектрометрии могут быть названы:

1) создание единых серий унифицированных масс-спектрометров на основе использования нормализованных узлов и деталей для лабораторного периодического анализа;

2) разработка масс-спектральных газоанализаторов непрерывного действия для автоматического контроля и регулирования технологических процессов;

3) создание малогабаритных быстродействующих масс-спектрометров для контроля быстропротекающих процессов (откачка электровакуумных приборов, исследование процессов горения и взрывов);

4) разработка высокочувствительных приборов с двойной фокусировкой для анализа микропримесей в газах и твердых веществах;

5) разработка электрометрических ламп с сеточным током $\leqslant 2 \cdot 10^{-16}$ *а*, диффузионных масляных насосов с предельным давлением $\leqslant 10^{-7}$ *мм* рт. ст., бесшумных форвакуумных насосов, динамических конденсаторов для электрометрических усилителей с чувствительностью порядка 10^{-16} *а*, точных микроманометров для давлений 10^{-3} — 1 *мм* рт. ст. и т. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Агишев, Н. И. Ионов. ЖТФ. **26** (1956) 1. С. 203.
2. Г. Р. Рик. Масс-спектроскопия.— ГТТИ. М. 1953.
3. Н. Е. Алексеевский, Г. И. Косоуров, Г. П. Прудковский, С. И. Филимонов. «ДАН СССР». **100** (1953). С. 229.
4. Дж. Барнард. Современная масс-спектрометрия.— Иностранная литература. М. 1957.
5. А. Н. Ворсин, Е. Ф. Донильницын, А. И. Трубецкой, М. Я. Щербакова. Радиочастотный масс-спектрометр.— Изд. АН СССР. М. 1959.
6. В. А. Павленко, А. Э. Рафальсон, А. М. Шерешевский. «Приборы и техника эксперимента» 1958. № 3. С. 3.
7. Сб.: «Прикладная масс-спектрометрия».— Гостоптехиздат. М. 1958.
8. В. А. Павленко. Сб.: «Теплоэнергетические и химико-технологические приборы и регуляторы».— Машгиз. М.— Л. 1959. С. 96.
9. R. Herzog. „Ztschr. f. Physik". **89** (1934) 7/8. С. 447.
10. H. Hintenberger. „Ztschr. f. Naturforsch.". **3a** (1948). С. 669.
11. А. Ф. Малов. Сб. трудов МИФИ «Некоторые вопросы экспериментальной физики».— 1959. № 2. С. 54.
12. B. F. Dudenbostel, W. Priestley. „Anal. Chem.". **26** (1954) 8. С. 1275.
13. А. М. Шерешевский. «Отечественные масс-спектрометры». ЛДНТП. Л. 1959.
14. Я. А. Юхвидин. «Заводская лаборатория». **23** (1957) 1. С. 35.
15. Сб.: «Проблемы современной физики».— Иностранная литература. М. 1952. Вып. 14.

А. Э. РАФАЛЬСОН

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

АВТОМАТИЧЕСКИЕ РАДИОЧАСТОТНЫЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРЫ

Для анализа газовых смесей в диапазоне масс от 1 до 60—80 *м. е.* большой интерес представляет использование безмагнитного радиочастотного масс-спектрометра.

В зарубежной литературе имеется ряд сообщений о применении радиочастотных масс-спектрометров для целей газового анализа.

В США фирма «Филлипс Петролеум» выпускает радиочастотный масс-спектрометр, который используется для непрерывного анализа углеводородов [1]. Фирмой «Бекман Инструментс» разработан радиочастотный масс-спектрометр типа «линейный ускоритель», не имеющий дрейфов, используемый для непрерывного анализа легких газов [1].

Таундсенд, Джонсон и др. использовали радиочастотный масс-спектрометр для анализа состава верхних слоев атмосферы. Прибор запускался на ракетах, и результаты анализа передавались на землю при помощи радиотелеметрической системы [2, 3].

В Югославии Деклева описал радиочастотный масс-спектрометр, предназначенный для анализа состава газов на азотной фабрике [4].

В Венгрии Варади и др. применили радиочастотный масс-спектрометр для контроля состава газов при производстве электровакуумных приборов, а также использовали радиочастотный анализатор для создания течеискателя [5].

В СССР работы по применению радиочастотного масс-спектрального метода начались в Институте геологии и геофизики Сибирского отделения АН СССР, где были созданы макеты радиочастотных масс-спектрометров для определения абсолютного геологического возраста горных пород аргонным методом [6, 7]. В 1958 г. радиочастотный масс-спектрометр был применен для анализа состава ионизированных газов в верхних слоях атмосферы в диапазоне от 12 до 48 *м. е.* [8].

Опыт СКБ аналитического приборостроения АН СССР по разработке радиочастотных масс-спектрометров показал, что на этом прин-

ципе могут быть созданы относительно простые по схеме и конструкции приборы, имеющие малые размеры и вес, пригодные для работы в тяжелых условиях эксплуатации при значительных температурных и механических перегрузках.

Радиочастотный масс-спектральный метод, впервые предложенный Беннетом [9], основан на разделении ионов, отличающихся по массе, в зависимости от степени прироста энергии ионов в электрических высокочастотных полях.

В анализаторе радиочастотного масс-спектрометра применены трехсеточные каскады, в которых ионы, имеющие различное отношение массы к заряду $\left(\frac{m}{q}\right)$, получают больший или меньший прирост энергии.

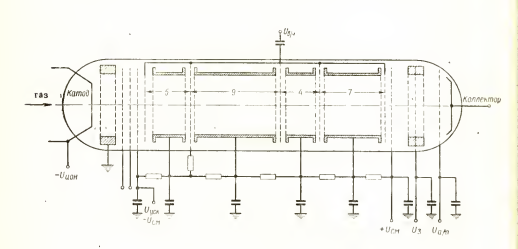


Рис. 1. Принципиальная схема анализатора

Трехсеточный каскад состоит из плоскопараллельных сеток, намотанных в одном направлении тонкой вольфрамовой проволокой. Пучок положительных ионов из источника ионов поступает к первой сетке трехсеточного каскада (рис. 1) и под влиянием ускоряющего напряжения проходит через каскад. Расстояния между сетками каскада равны. На все три сетки подан отрицательный ускоряющий потенциал. На среднюю сетку, кроме того, подается высокочастотный потенциал с круговой частотой ω.

При прохождении ионами переменного поля приращение их энергии будет равно [7]

$$\Delta W = qv\int E dt, \tag{1}$$

где ΔW — приращение энергии;
q — заряд;
v — скорость иона;
t — время;
E — напряженность электрического поля.

Величина E между сетками каскада равна

$$E = \pm E_0 \sin(\omega t + \Theta), \tag{2}$$

где Θ — начальный фазовый угол высокочастотного потенциала в момент подхода иона к первой сетке каскада.

После интегрирования и ряда преобразований формула прироста энергии будет иметь следующий вид

$$\Delta W = \frac{E_0 qv}{\omega}\left[\cos\Theta - 2\cos\left(\frac{\omega S}{v} + \Theta\right) + \cos\left(\frac{2\omega S}{v} + \Theta\right)\right], \qquad (3)$$

где S — расстояние между соседними сетками.

Определим начальный фазовый угол Θ, при котором ионы получат максимальный прирост энергии. Для этого произведем дифференцирование выражения по углу Θ и результат приравняем нулю. Получаем

$$\frac{S\omega}{v} + \Theta = \pi, \qquad (4)$$

откуда $\Theta = 46° 26'$, а безразмерный параметр настройки

$$\frac{S\omega}{v} = 2{,}34.$$

Скорость иона в электрическом поле равна

$$v = \sqrt{\frac{2U_{уск}}{m/q}}, \qquad (5)$$

где m — масса иона;

$U_{уск}$ — ускоряющий потенциал.

Решая совместно выражения (4) и (5), получим основное уравнение радиочастотного масс-спектрометра

$$M = \frac{0{,}266\,U_{уск}}{f^2 S^2}, \qquad (6)$$

где M — массовое число иона;

f — частота высокочастотного потенциала.

Это уравнение дает возможность производить расчет основных параметров масс-спектрометра. Как видно из уравнения, развертку спектра масс можно производить как изменением ускоряющего потенциала $U_{уск}$, так и изменением частоты высокочастотного потенциала $U_{в/ч}$. При развертке ускоряющим потенциалом шкала масс получается линейной.

В связи с тем, что разрешающая способность одного трехсеточного каскада мала, в радиочастотных масс-спектрометрах применяется до пяти каскадов, разделенных между собой пространствами дрейфа.

После трехсеточных каскадов располагается потенциальный барьер, выполненный в виде задерживающей сетки, на которую подается положительный потенциал U_3 такой величины, что его могут преодолеть лишь те ионы, которые получили максимальный прирост энергии в анализаторе. Ионы, прошедшие через задерживающую сетку, попадают на коллектор и регистрируются. Перед коллектором помещена сетка, на которую подан антидинатронный потенциал $U_{а/д}$.

В связи с тем, что скорость ионов в каждом трехсеточном каскаде несколько возрастает от высокочастотного потенциала, кроме указанных потенциалов, к каждому трехсеточному каскаду подается небольшое напряжение смещения $U_{см}$ для обеспечения постоянства скорости регистрируемых ионов.

Одним из примеров успешного применения радиочастотного масс-анализатора служит использование масс-спектрометра МХ 6401 для анализа молекулярного и ионного состава атмосферы в диапазоне масс от 1 до 56 *м. е.*

Масс-спектрометр конструктивно состоит из анализатора и измерительного блока (рис. 2). Ионизация газов в источнике ионов анализатора происходит под воздействием медленных электронов, эмиттируемых раскаленным катодом. В источнике ионов применен экономичный оксидно-ториевый катод, работающий при сравнительно низкой температуре. Мощность, потребляемая катодом, не превышает 0,75 *вт.*

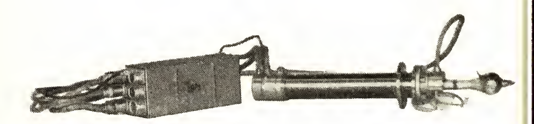


Рис. 2. Внешний вид масс-спектрометра МХ 6401

Для повышения разрешающей способности в анализаторе применены пять радиочастотных каскадов с расстояниями между соответствующими сетками, обеспечивающими прохождение ионов регистрируемой массы за 5—9—4 и 7 периодов высокой частоты. Расстояние между сетками каскадов и между каскадами выдержано с большой точностью, что обеспечивает идентичность параметров анализаторов.

Анализатор смонтирован в металлическом корпусе, на котором со стороны коллектора приварен 12-штырьковый цоколь. Все элементы анализатора (сетки, дрейфы, экраны и т. п.) жестко связаны между собой и с корпусом и могут выдерживать значительные механические перегрузки. Все электроды анализатора (кроме электродов источника ионов) соединены с цоколем. Экранированный центральный штырь цоколя соединен с коллектором ионов анализатора. Анализатор может быть использован как для молекулярного, так и для ионного анализа.

Ионный источник съемный и уплотняется клиновым уплотнением на болтах. При анализе ионизированных газов ионный источник предварительно снимается.

На анализатор со стороны коллектора надета съемная головка с электрометрическим каскадом усилителя ионного тока и элементами схемы.

Измерительный блок выполнен на двух соединенных между собой панелях, вдвигаемых в алюминиевый корпус. Такая конструкция обладает высокой механической прочностью. Измерительный блок обеспечивает питание анализатора всеми необходимыми напряжениями, осуществляет измерение ионного тока и выдачу на регистрирующее устройство параметров, необходимых для расшифровки спектра. В измерительном блоке имеются следующие элементы схемы масс-спектрометра:

а — четырехкаскадный усилитель постоянного тока со 100%-ной отрицательной обратной связью (на трех каскадах), обеспечивающий измерение ионного тока коллектора. В электрометрическом каскаде ис-

пользуется специальный малогабаритный стержневой пентод с сопротивлением на входе, равным 10^{10}—10^{11} *ом*. Усилитель имеет три выхода различной чувствительности. С целью получения низкого выходного сопротивления и согласования с системой регистрации выходы усилителя имеют эмиттерные повторители на германиевых триодах. Выходы усилителя могут подключаться к системе регистрации как одновременно, так и последовательно через специальный коммутатор. Постоянная времени усилителя составляет 0,0015 *сек* и обеспечивает запись спектра масс за 3 *сек*. Дрейф и флюктуации усилителя не превышают нескольких милливольт;

б — генератор высокой частоты на два диапазона с высокой стабильностью частоты и амплитуды;

в — генератор пилообразного напряжения для развертки спектра, обеспечивающий высокую линейность пилы;

г — преобразователь постоянного тока для питания всей электрической схемы. Преобразователь представляет собой двухтактный генератор напряжения прямоугольной формы с частотой порядка 8 *кгц*. Генератор выполнен на германиевых триодах и трансформаторе, намотанном на тороидальном сердечнике. Высокая частота пульсаций облегчает фильтрацию напряжений. В преобразователе питания применена стабилизация напряжения, которая обеспечивает стабильность всех выходных напряжений преобразователя в пределах ± 0,2% при изменении питающего напряжения на ± 10%;

д — схемы коммутации для переключения прибора с одного диапазона на другой и ряд других вспомогательных устройств.

Все элементы электрической схемы выполнены на экономических стержневых лампах, полупроводниковых приборах и малогабаритных деталях, что обеспечило малое потребление мощности масс-спектрометром и позволило значительно сократить вес и габариты.

Радиочастотный масс-спектрометр имеет следующие основные технические характеристики:

Диапазон измерения по массовым числам, *м. е.*	1—4 и 12—56
Разрешающая способность	50
Чувствительность (по аргону), *мм* рт. ст.	$5 \cdot 10^{-9}$
Относительная погрешность, %	±10
Диапазон изменения температуры, °С	от —40 до +40
Скорость развертки всего спектра, *сек*	3
Потребляемая мощность, *вт*	6
Вес комплекта, *кг*	3,3

Масс-спектрометр имеет значительно более высокие технические характеристики, чем аналогичный прибор, разработанный в США [2]. Достаточно сказать, что прибор Таундсенда весит 6 *кг* и позволяет анализировать газы лишь в диапазоне 12—48 *м. е.* Мощность, потребляемая прибором, составляет 30 *вт*.

В дальнейшем радиочастотные масс-спектрометры должны получить распространение в первую очередь как приборы для специальных научных исследований, промышленного контроля и автоматического регулирования.

Имеется много путей повышения технических характеристик радиочастотного масс-спектрометра. В литературе описаны работы по использованию высокочастотного потенциала специальной формы, которое дает возможность повысить разрешающую способность масс-спектрометра.

Деклева и Петерлин [10] провели исследования прибора при высокочастотном потенциале вида «основная частота ± 2-ая гармоника». При этом разрешающая способность повышается в 2,7 раза. М. Я. Щербакова исследовала работу масс-спектрометра при использовании высокочастотных потенциалов более сложной формы. В СКБ аналитического приборостроения проводятся работы по уменьшению фона масс-спектрометра, что позволит увеличить его реальную чувствительность. Можно привести еще ряд других работ.

Благодаря простоте, надежности, быстродействию, малым габаритам и удобству в эксплуатации, радиочастотные масс-спектрометры смогут решить многие вопросы анализа газов в электровакуумной промышленности, при вакуумной плавке металлов, при геологических разведках полезных ископаемых и природного газа, в химических производствах и ряде других отраслей науки и промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Reis. „Mesures et contr. industr.". 1955. 221. C. 689.
2. I. W. Townsend. „Rev. Sci. Instr.". **23** (1952) 10. C. 538.
3. I. Johnson. „J. Geophys. Res.". 1955. № 2. C. 193.
4. J. Dekleva. „Reports Sloven. Akad.". 1953. № 1. C. 35.
5. P. F. Varadi. „Vak-Technik". 1958. № 1. C. 13; 2/3. C. 46.
6. А. Н. Ворсин и др. Радиочастотный масс-спектрометр. — Изд. АН СССР. М. 1959.
7. Е. Ф. Доильницын и др. ЖТФ. **27** (1957) 2. С. 404.
8. В. Г. Истомин. Сб.: «Искусственные спутники земли». Вып. 3.— Изд. АН СССР. М. 1959. С. 89—112.
9. W. H. Bennett. „J. Appl. Phys.". **21** (1950). 2. C. 143.
10. J. Dekleva, A. Peterlin. „Rev. Sci. Instr.". **26** (1955) 4. C. 399.

Л. Н. ОЗЕРОВ

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

АВТОМАТИЧЕСКИЙ РЕГУЛИРУЮЩИЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В различных отраслях химической промышленности основным показателем хода технологических процессов является состав сложных многокомпонентных газовых и парогазовых смесей органического и неорганического происхождения. Среди таких процессов можно назвать получение полимеров, производство чистых газов, процессы переработки нефтяного сырья, производство окиси этилена и много других.

Для контроля и регулирования этих процессов весьма желательным является применение масс-спектрометрического метода анализа. Однако некоторые специфические особенности масс-спектрометрической аппаратуры, в частности нестабильность чувствительности, вызывающая необходимость периодической градуировки и настройки приборов, а также большая трудоемкость расшифровки масс-спектров, не позволяли использовать масс-спектрометры непосредственно в производственных условиях для контроля и регулирования технологических процессов.

За последнее десятилетие в СССР и за рубежом были предприняты исследования, направленные на решение задач самостабилизации работы масс-спектрометров и объединения в них функций непрерывного контроля процесса с функциями его автоматического регулирования [1, 2, 3].

В США опытные образцы регулирующих масс-спектрометров фирм «Консолидейтид Электродайнемикс Корпорейшн» и «Дженерал Электрик» использовались на установках производства этилена, установках каталитического риформинга и других [3]. В ФРГ делалась попытка использовать регулирующий масс-спектрометр для управления процессом получения ацетилена [4].

В СССР был создан макетный образец масс-спектрометрического регулирующего газоанализатора. На базе этого образца с использованием заложенного в нем принципа астатического многопозиционного

регулирования СКБ аналитического приборостроения АН СССР разработало и сконструировало автоматический регулирующий масс-спектрометр МХ 1201, общий вид которого представлен на рис. 1.

Принципиальной особенностью разработанного прибора является наличие системы автоматической настройки и регулирования внутренних и внешних параметров.

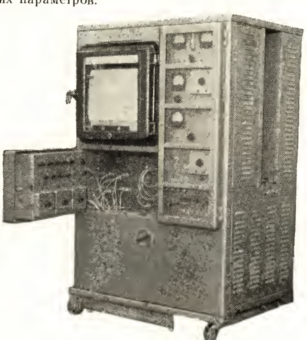


Рис. 1. Автоматический регулирующий масс-спектрометр МХ 1201

Масс-спектрометр предназначен для длительной непрерывной работы на производственном потоке. В процессе работы масс-спектрометр самонастраивается, осуществляет контроль восьми компонентов смеси по заранее заданной программе и регулирует процесс по отношению суммы содержания двух компонентов к содержанию третьего базового компонента.

Процесс самонастройки заключается в автоматическом поддержании стабильности нулевого уровня усилителя постоянного тока, максимума пика ионного тока и интенсивности пика базового компонента. Регулирование технологического процесса осуществляется путем преобразования электрических напряжений в пневматические импульсы, воздействующие на задатчики агрегатной унифицированной системы контроля и регулирования.

Функционально масс-спектрометр делится на аналитическую часть, измерительную часть и систему автоматической настройки и регулирования. Наличие системы автоматической настройки и регулирования, а также цепей сигнализации и блокировки позволяет обеспечить длительную непрерывную эксплуатацию прибора при незначительном участии оператора. Упрощенная блок-схема масс-спектрометра представлена на рис. 2.

Газовая смесь из технологического трубопровода поступает через капилляр, понижающий давление с 1 *ата* до 2 *мм* рт. ст. в систему на-

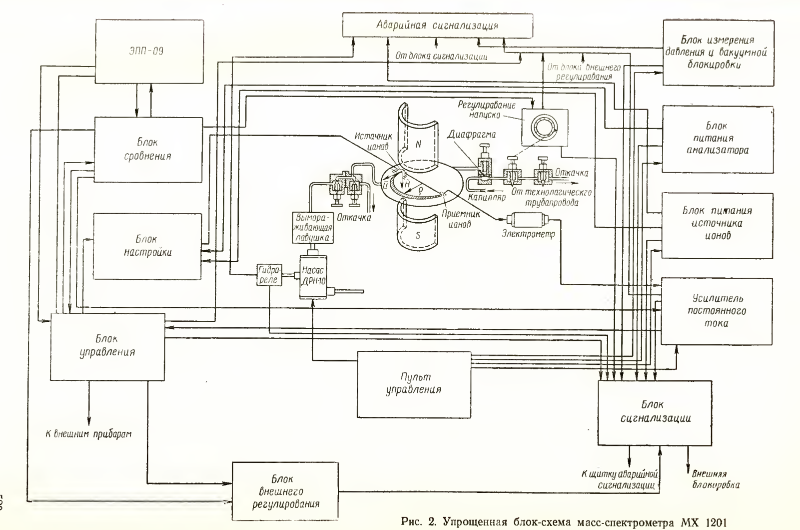


Рис. 2. Упрощенная блок-схема масс-спектрометра МХ 1201

пуска, в которой форвакуумным насосом создается квазистационарный вязкостный поток. Из этого потока через диафрагму, создающую молекулярную течь, газовая смесь поступает в камеру анализатора. Рабочее давление в камере порядка $1 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. достигается вакуумной системой, в которой используются ртутный диффузионный насос ДРН-10 и вымораживающая ловушка. Благодаря наличию квазистационарных вязкостного и молекулярного потоков отношения парциальных давлений компонентов смеси в технологическом трубопроводе и в камере анализатора остаются равными.

В источнике ионов молекулы газа подвергаются ионизации электронным ударом. Образовавшиеся ионы ускоряются и формируются в узкий пучок ионно-оптической системой, представляющей собой одиночную электростатическую линзу. Разделение ионов по отношению массы к заряду $\frac{M}{q}$, а для однозарядных ионов по массе M, осуществляется путем 180-градусной фокусировки в перпендикулярном к плоскости траектории равномерном магнитном поле H, созданном постоянным магнитом.

Дискретная развертка спектра масс осуществляется изменением ускоряющего напряжения. Радиус центральной траектории ионов ρ составляет 80 *мм*, при напряженности магнитного поля 2500 *э*.

Ионы, улавливаемые коллектором, создают в его цепи ток порядка $2 \cdot 10^{-14}$—$3 \cdot 10^{-10}$ *а*, усиливаемый электрометрическим усилителем постоянного тока со 100%-ной отрицательной обратной связью.

Регистрация интенсивностей ионных токов различных компонентов осуществляется 24-точечным электронным автоматическим потенциометром ЭПП-09.

Блок питания анализатора обеспечивает получение высокостабильного ускоряющего напряжения. Блок питания источника ионов обеспечивает получение стабилизированных напряжений питания источника, а также стабилизацию ионизирующего тока эмиссии. Величина тока эмиссии может регулироваться в пределах от 10 до 30 *мка*. Энергия ионизирующих электронов составляет 100 *эв*.

Блок измерения давления и вакуумной блокировки предназначен для измерения давления в форвакуумных и высоковакуумных трубопроводах, а также для выключения масс-спектрометра и соответствующей сигнализации при ухудшении рабочего давления в камере анализатора.

Кроме вакуумной блокировки, прибор снабжен системой, сигнализирующей о перегорании катода, отсутствии охлаждающей воды, перегорании подогревателя диффузионного насоса и выходе за пределы регулирования исполнительных механизмов системы автонастройки и регулирования. Система не только сигнализирует о перечисленных неисправностях, но и отключает масс-спектрометр от системы регулирования, а также выключает отдельные ответственные цепи.

В блоках измерительной части масс-спектрометра применены полупроводниковые триоды и пальчиковые радиолампы. Мощность, потребляемая блоками измерительной части, составляет 160 *ва*.

Система автоматической настройки и регулирования включает в себя самопишущий прибор, синхронно-следящую систему блока сравнения, программирующие устройства блоков управления и настройки, синхронизирующие устройства блока управления и блок внешнего регулирования. Система обеспечивает циклическое повторение 16 позиций, функционально объединенных в восемь каналов. Многопозиционность регулирования определяется тем обстоятельством, что при наличии одного источника информации — масс-анализатора — необходимо воздей-

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОЙ НАСТРОЙКИ И РЕГУЛИРОВАНИЯ

Канал	Функция канала	Функции позиций канала		Исполнительный механизм	Контролируемая величина	Период повторения, *мин*
		1	2			
I	Настройка нулевого уровня усилителя постоянного тока	Запоминание эталонного напряжения — нуля ЭПП-09	Сравнение эталонного напряжения с нулевым уровнем усилителя постоянного тока и приведение последнего к уровню нуля ЭПП-09	Реверсивный шаговый механизм, приводящий в движение потенциометр точной регулировки нуля усилителя	Нулевой уровень усилителя постоянного тока	4
II	Настройка максимума пика ионного тока	Запоминание эталонного напряжения — интенсивности пика ионного тока при уменьшенном ускоряющем напряжении	Сравнение эталонного напряжения с интенсивностью пика ионного тока при увеличенном ускоряющем напряжении и приведение ускоряющего напряжения к положению симметричного рассогласования	Реверсивный шаговый механизм, приводящий в движение потенциометр точной регулировки ускоряющего напряжения	Интенсивность компонента № 1	4
III	Настройка интенсивности пика базового компонента	Запоминание напряжения — интенсивности базового компонента	Сравнение напряжения первой позиции с эталонным напряжением — модулем напуска и приведение интенсивности базового компонента к модулю напуска	Реверсивный шаговый механизм, приводящий в движение вентиль точной регулировки напуска	Интенсивность компонента № 2	2
IV	Запоминание интенсивности первого регулируемого компонента	Запоминание эталонного напряжения — интенсивности первого регулируемого компонента	Сравнение эталонного напряжения с напряжением запоминающего устройства и приведение напряжения запоминающего устройства к эталонному	Реверсивный шаговый механизм, приводящий в движение потенциометр запоминающего устройства	Интенсивность компонента № 3	2

Продолжение таблицы

Канал	Функция канала	Функции позиций канала		Исполнительный механизм	Контролируемая величина	Период повторения, *мин*
		1	2			
V	Запоминание интенсивности второго регулируемого компонента	Запоминание эталонного напряжения — интенсивности второго регулируемого компонента	Сравнение эталлониого напряжения с напряжением запоминающего устройства и приведение напряжения запоминающего устройства к эталонному	Реверсивный шаговый механизм, приводящий в движение потенциометр запоминающего устройства	Интенсивность компонента № 4	2
VI	Регулирование постоянства отношения суммы интенсивности двух регулируемых компонентов к интенсивности базового компонента	Запоминание суммы интенсивности двух регулируемых компонентов	Сравнение суммы интенсивности двух регулируемых компонентов с интенсивностью базового компонента и внешнее регулирование	Реверсивный шаговый механизм, приводящий в движение вентиль регулировки давления сжатого воздуха на выходе блока внешнего регулирования	Величины напряжения 1 и 2-й позиций канала	2
VII	Измерение интенсивности двух компонентов	Измерение интенсивности компонента	Измерение интенсивности компонента	—	Интенсивность компонентов № 5 и 6	4
VIII	Измерение интенсивности двух компонентов	То же	То же	—	Интенсивность компонентов № 7 и 8	4

ствовать на ряд исполнительных механизмов, регулирующих различные величины.

Примененный в масс-спектрометре принцип астатического регулирования, дающий относительно высокую точность, но обладающий значительной инерционностью, пригоден для регулирования инерционных газовых процессов.

Характеристики системы автоматической настройки и регулирования представлены в таблице.

Для запоминания эталонных напряжений, сравнения их с настраиваемыми и регулируемыми, а также для замыкания исполнительных цепей реверсивных шаговых механизмов используется механизм сравнения. Последний представляет собой электромеханическое устройство, следящее за положением движка реохорда измерительного потенциометра. Специальный замыкатель контактов исполнительных цепей соединяется с движком следящего реохорда в конце первой позиции каждого канала, запоминая тем самым эталонное напряжение. В случае рассогласования эталонного напряжения и напряжения второй позиции канала движок вместе с замыкателем перемещаются, вызывая замыкание цепи соответствующего шагового механизма. Отработка механизма приводит к уменьшению рассогласования до величины, определяемой чувствительностью механизма сравнения (0,3—0,5 *мв)*.

Последовательное включение различных цепей всех каналов осуществляется с помощью переключателя позиций электронного потенциометра ЭПП-09, управляющего работой релейных устройств блоков настройки и управления. Программа для каждого канала — масса измеряемого компонента, чувствительность усилителя ионного тока и величины различных вспомогательных напряжений — устанавливается заранее при ручной настройке масс-спектрометра.

В качестве исполнительных регулирующих органов III и VI каналов используются газовые вентили. Вследствие инерционности газового потока изменение интенсивности компонентов сильно отстает во времени от изменения положения вентиля. В связи с этим на III и VI каналах одновременно с шаговыми механизмами вентилей включается специальный компенсатор, увеличивающий быстродействие обратной связи путем введения дополнительного изменения электрического напряжения.

С учетом возникающего в процессе ионизации углеводородов аддитивного наложения интенсивностей осколочных компонентов на интенсивности запоминаемых компонентов, в IV и V каналах масс-спектрометра предусмотрено устройство для вычитания первых величин из последних. Устройство повышает возможность использования прибора для контроля и регулирования процессов, связанных с анализом углеводородов.

Ниже приводятся основные технические характеристики масс-спектрометра МХ 1201.

Диапазон измерения по массовым числам, *м. е.*	12—100
Разрешающая способность	45
Чувствительность, % (объемн.)	0,01
Инерционность, *сек*	45
Относительная погрешность определения содержания компонентов, %:	
сорбирующихся	8
несорбирующихся	2
Количество контролируемых компонентов	8
Потребляемая мощность, *ква*	2

Габаритные размеры, *мм:*

высота	1400
ширина	900
глубина	700
Вес, *кг*	500

Следует ожидать, что масс-спектрометр МХ 1201 найдет широкое применение в ряде отраслей химической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Robinson a. oth. „Instruments". **24** (1951) 2. С. 221.
2. Д. Ли и Д. Чокли. Материалы конференции по автоматизации измерения.— Лондон. 1957.
3. Прикладная масс-спектрометрия. Доклады на конференции по масс-спектрометрии, организованной институтом нефти 29—31 октября 1953 г. в Лондоне. Пер. с англ.— Гостоптехиздат. М. 1958.
4. „Techn. Rundschau". 1958. № 40. С. 3.

Н. С. БЕЛОВ

Специальное конструкторское бюро аиалитического приборостроеиия АН СССР

ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР

Масс-спектрометр МХ 5201, разработанный в СКБ аналитического приборостроения АН СССР, предназначен для промышленного анализа химического состава газовых смесей. Образцы прибора испытывались в СКБ и на одном из промышленных предприятий при анализе смеси газообразных углеводородов.

В масс-спектрометре применен времяпролетный анализатор простой конструкции, не требующий громоздких магнитов и тщательной юстировки. При конструировании прибора использовались материалы разработки подобного анализатора в Ленинградском физико-техническом институте [1].

Принцип действия анализатора основан на разделении положительных ионов, образующихся в источнике ионов, по времени их проле-

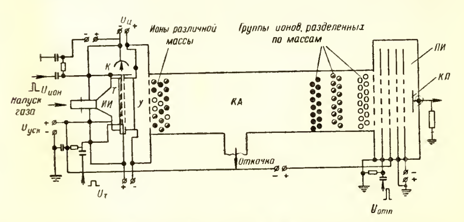


Рис. 1. Прииципиальиая схема анализатора масс-спектрометра МХ 5201
○ — ионы массы M_1; ◑ — ионы массы M_2; ● — ионы массы M_3; $M_1 < M_2 < M_3$

та в пространстве, свободном от электрических и магнитных полей. Принципиальная схема анализатора представлена на рис. 1.

Масс-анализатор состоит из источника ионов *ИИ* и приемника ионов *ПИ*, расположенных на противоположных концах камеры анализатора *КА*, выполненной в виде трубы длиною 400 *мм*, в которой создан высокий вакуум.

Анализируемый газ из системы напуска поступает в ионизационную камеру источника ионов. В ионизационной камере поток электронов, эмиттируемых катодом *К*, с помощью импульсного устройства модулируется в последовательные импульсы, повторяющиеся с большой частотой. Под действием ионизируемого напряжения $U_и$ прерывистый поток электронов пронизывает ионизационную камеру и ионизирует молекулы газа. В каждый период действия источника ионов, по окончании действия модулирующего импульса $U_{ион}$ на один из электродов *Т* в ионизационной камере подается положительный импульс напряжения U_T.

Под действием электрического поля этого импульса все ионы, образованные в ионизационной камере, через выходное отверстие, затянутое проволочной сеткой, выталкиваются в ускоряющий промежуток *У* источника ионов. Под действием ускоряющего напряжения $U_{уск}$ ионы вылетают в пространство дрейфа, экранированное от воздействия внешних электрических и магнитных полей.

Импульсный характер ионного тока обусловлен тем, что все ионы, образовавшиеся за время действия ионизирующего электронного импульса, под действием поля выталкивающего импульса покидают ионизационную камеру в течение короткого промежутка времени, оставляя ее свободной до действия следующего, отпирающего электронный пучок импульса. Затем весь процесс повторяется. При этом из камеры в первую очередь вылетают те ионы, которые к началу действия выталкивающего импульса находились ближе к выходному отверстию камеры.

Разность между моментами времени вылета из камеры ближних и дальних ионов определяет длительность импульса ионного тока в области источника ионов. Разброс по времени вылета ионов из источника, связанный с различием мест зарождения ионов, уменьшается за счет подбора амплитуды выталкивающего импульса.

Пройдя ускоряющую разность потенциалов, ионы движутся в сторону приемника по инерции, при этом скорость движения ионов, а следовательно, и время движения, зависят от величины отношения массы каждого иона к его заряду, и время пролета ионов от источника до приемника определяется из соотношения

$$t_M = l_0 \sqrt{\frac{M}{2qU}},$$

где t_M — время пролета иона с массовым числом M от источника ионов до приемника ионов;

M — масса иона;

l_0 — длина пространства дрейфа;

U — ускоряющая разность потенциалов;

q — заряд иона.

По мере своего продвижения от источника до приемника ионы разделяются на группы в соответствии с отношением $\frac{M}{q}$. При этом из однозарядных ионов первыми достигнут приемника легкие ионы, и за ними

последовательно группы более тяжелых ионов. Группы ионов, попадая поочередно на коллектор *КЛ*, создают в его цепи электрический ток, пропорциональный общему числу ионов. Ток может быть усилен усилителем постоянного тока и зарегистрирован самопишущим прибором.

Для выделения из общего числа ионов (движущихся к приемнику) группы ионов требуемой массы *М*, в приемнике предусмотрено специальное устройство — электрический вентиль, состоящий из ряда параллельных сеток. Первая и четвертая сетки вентиля заземлены. На третью сетку подается напряжение, превышающее сумму ускоряющего и выталкивающего напряжения, которое создает электрическое поле, тормозящее ионы. Вентиль пропускает ионы на коллектор только в те моменты времени, когда на вторую сетку подаются отпирающие импульсы $U_{от}$, синхронные с импульсами, выталкивающими ионы из источника ионов, но задержанные по отношению к ним на время *t*, равное времени пролета ионов требуемой массы *М* от источника до приемника. Изменением времени задержки вентильных импульсов можно создать условия для поочередной регистрации ионов с любым массовым числом в диапазоне масс, предусмотренном конструкцией прибора. Прибор снабжен устройствами, которые позволяют осуществлять непрерывную запись всего масс-спектра или периодическую запись шести любых заранее выбранных пиков масс-спектра.

Масс-спектрометр МХ 5201 состоит из аналитической и измерительной частей. Аналитическая часть, в которой осуществляется процесс создания и разделения ионного пучка, включает в себя:

масс-анализатор, состоящий из камеры анализатора, источника и приемника ионов;

двухступенчатую систему непрерывного напуска, позволяющую вести непрерывный отбор пробы от потока, а также систему напуска для анализа отдельных проб и калибровки прибора;

систему откачки, состоящую из диффузионного паромасляного насоса с водяной ловушкой, форвакуумного насоса с форбаллоном и системы трубопроводов с вентилями.

Измерительная часть прибора состоит из ряда блоков, служащих для питания электродов анализатора, усиления ионного тока, регистрации масс-спектра, измерения вакуума и блокировки электрических цепей и сигнализации при выходе прибора из нормального режима. В соответствии с назначением измерительная часть содержит электронные стабилизаторы напряжения, импульсные устройства, усилитель постоянного тока, вакуумметры и электронный самопишущий потенциометр.

Конструктивно масс-спектрометр размещен в двух стойках. В одной из стоек (рис. 2) смонтирована аналитическая часть и основные блоки измерительной части. Во второй стойке-приставке размещено регистрирующее устройство масс-спектрометра. Конструкция прибора рассчитана на эксплуатацию в промышленных условиях.

Ниже приведены основные технические данные прибора.

Диапазон измерения по массовым числам, *м. е.* . . .	12—75
Разрешающая способиость	40
Чувствительность, измереииая по изотопам аргона, %	0,1
Быстродействие	15—20 анализов в час
Средияя относительная погрешность при содержании аиализируемого компонента ие ииже 15, %	±5
Напряжение питаиия, *в*	220/380
Потребляемая мощность, *ква*	2,5
Расход воды, *л/мин*	1

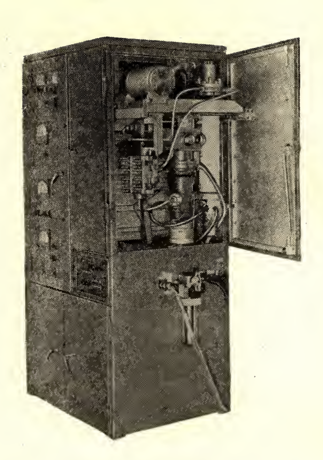


Рис. 2. Внешний вид основной стойки масс-спектрометра МХ 5201

Габаритные размеры, *мм:*	
основная стойка	1650×720×670
стойка-приставка	1500×620×550

Точность анализа проверялась при анализе контрольных искусственных смесей из метана, этилена и *н*-бутана. Для получения количественных данных масс-спектрометр был предварительно прокалиброван по чистым газам, входящим в анализируемую смесь *. Средняя погрешность анализа контрольной искусственной смеси, проведенного вскоре после калибровки, достигла ± 3% относительных, при содержании анализируемого компонента не ниже 15%.

Для характеристики воспроизводимости показаний прибора можно привести следующие данные: при записи спектра смеси метана, пропана и бутана непрерывно в течение 66 часов спектр смеси воспроизводился в среднем с точностью 1,7%.

Результаты анализов углеводородного состава технологической смеси газов на времяпролетном масс-спектрометре и на приборе «Подбельняк» представлены в таблице.

* Постоянство калибровки следует время от времеии проверять, как и в любом другом масс-спектрометре, записью спектров смеси известиого состава или чистых газов.

Компоненты	Процент содержания по результатам анализа	
	на приборе „Подбельняк"	на масс-спектрометре МХ5201
Этилен C_2H_4	ΣC_2 8,8	1,9
Этан C_2H_6		7,6
Пропилен C_3H_6	28	26,6
Пропан C_3H_8	63	63
ΣC_4	0	0,8

Время, необходимое для анализа подобной смеси на подготовленном к работе масс-спектрометре, составляет несколько минут, в то время как на приборе типа «Подбельняк» на это требуется свыше 2 *ч*.

Результаты испытаний позволяют рассчитывать, что масс-спектрометр МХ 5201 найдет применение не только для анализа углеводородов, но и для анализа других газообразных смесей в промышленных условиях, где наряду с указанной точностью требуется непрерывность и быстрота анализа. К этому следует добавить, что принцип, заложенный в основе прибора — разделение ионов по времени пролета [2], имеет широкие перспективы для использования в масс-спектрометрах иного назначения.

Разделение ионов по массам за время в несколько микросекунд позволяет построить масс-спектрометр для исследования быстро протекающих процессов, например, при фотохимических реакциях [3]. В этом случае индикация должна производиться с помощью электронно-лучевой трубки.

Быстродействие метода можно с успехом использовать при анализе паров и газов на выходе хроматографа [4], что облегчает и расширяет возможность решения ряда исследовательских и промышленных задач в области химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Агишев, Н. И. Ионов, ЖТФ. 28 (1958) 8. С. 1775.
2. W. C. Wiley, I. H. McLaren. „Rev. Sci. Instr.". 26 (1955). 12. C. 1150.
3. G. B. Kistiakowsky, P. H. Kydd. „J. Amer. Chem. Soc.". 79 (1957) 18. C. 4825.
4. R. S. Golke. „Anal. Chem.". 31 (1959). 4. C. 535.
5. К. И. Зимина, А. А. Полякова, М. В. Тихомиров, Н. С. Сосина. Химия и технология топлива, 10 (1956). С. 37.

Н. В. МОРКОВИН

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ ГАЗОВ

СУЩНОСТЬ МЕТОДА, ЕГО ВОЗМОЖНОСТИ И АППАРАТУРА

Радиоспектроскопией газов называется область физики, изучающая спектры поглощения разреженными газами энергии электромагнитного излучения в радиочастотном диапазоне. Основным отличием радиоспектроскопии, применяющей сантиметровый и миллиметровый диапазоны длин волн, от оптической спектроскопии, охватывающей области инфракрасных, видимых и ультрафиолетовых излучений, является, таким образом, использование излучений с бо́льшими длинами волн. Это отличие определяет специфику радиоспектроскопической техники и аппаратуры и возможности использования радиоспектроскопии газов для решения прикладных задач.

Радиоспектроскопия открывает большие возможности для качественного и количественного анализа газов, изотопного анализа, анализа многокомпонентных смесей. Однако следует отметить, что помимо таких простейших аналитических сведений, радиоспектроскопия дает не менее ценную информацию о внутреннем строении и движении в молекуле. Таким образом, аппаратура такого типа не просто обнаруживает данный газ, но и дает детальные сведения об этом газе и происходящем в нем процессе.

Очень высокое разрешение и высокая точность измерений дают возможность по сверхтонкой структуре спектров получать данные о свойствах ядер, составляющих молекулы. Становится возможным измерить и вычислить для различных молекул длины связей и углы между ними, дипольные моменты, спины ядер и ядерные магнитные моменты, изучать квадрупольные ядерные связи и квадрупольные моменты, внутреннее движение в молекулах и т. д.

Так, например местоположения атомов в молекуле можно определять с точностью до 0,01 Å. Определение дипольных моментов при анализе расщепления линий, обусловленного эффектом Штарка, возможно производить с точностью 0,01 *дебая* и выше.

Радиоспектроскопия газов является ценнейшим методом выявления небольших различий в параметрах родственных молекул. Примером может служить обнаружение прогрессивного укорочения связей C — F и Si — F в рядах

$$CH_3F;\ CH_2F_2;\ CHF_3;\ SiH_3F;\ SiH_2F_2;\ SiHF_3.$$

Успешно наблюдается влияние вращения на форму молекул. Константы искажения формы могут быть измерены при этом с большой точностью.

Как уже было отмечено, в основе радиоспектроскопии газов лежит способность молекул газа избирательно поглощать энергию радиоволн. Избирательное поглощение, при соответствующих мерах, приводящих к сужению линий поглощения, носит резонансный характер. Резонансная частота, определенная по максимуму линии поглощения, соответствует общему для всей спектроскопии квантовому условию

$$h\nu = E_1 - E_2,$$

где

h — постоянная Планка,

ν — частота,

E_1 и E_2 — энергии начального и конечного состояний системы, в данном случае молекулы газа.

Возможность очень точного определения резонансных частот, благодаря использованию очень точных радиотехнических методов, определяет одно из важных преимуществ методов радиоспектроскопии — высокую разрешающую способность.

В оптической, ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии имеется ряд значительных трудностей, связанных с регистрацией линий поглощения. Регистрирующая аппаратура радиоспектроскопических методов свободна от этих недостатков: источники излучения достаточно монохроматичны и не требуют применения специальных диспергирующих устройств.

Блок-схема одного из радиоспектрометров — радиоспектрометра прямого усиления — представлена на рис. 1.

Газ, заключенный в поглощающую ячейку или резонатор, подвергается действию сверхвысокочастотного излучения. Сверхвысокочастотное излучение поступает с клистронного генератора непосредственно

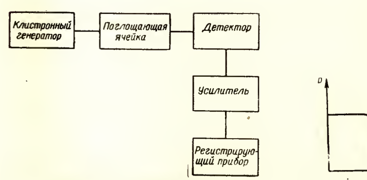


Рис. 1. Блок-схема радиоспектрометра прямого усиления

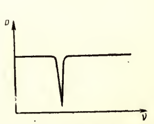


Рис. 2. Резонансная линия поглощения

или через умножитель. Частота клистронного генератора может изменяться в широком диапазоне путем механической перестройки резонатора клистрона и в ограниченном диапазоне электрической перестройкой — изменением напряжения на отражателе клистрона. Сверхвысокочастотное излучение проходит через исследуемый газ и поступает на детектор. Появление резонансной линии при изменении частоты регистрируется детектором. Сигнал с детектора усиливается и поступает на регистрирующий прибор (рис. 2).

Основные ограничения, которые сужают круг веществ, пригодных для изучения методом газовой радиоспектроскопии, сводятся к следующему:

1. Исследованию могут быть подвергнуты вещества в газообразной фазе, т. е. обычные газы и также жидкие и твердые при комнатной температуре вещества, у которых давление паров достигает 10^{-3} *мм* рт. ст. при температуре в несколько сот градусов.

2. Молекулы газа должны обладать дипольным моментом.

3. Как правило, молекула должна состоять не более, чем из 20—25 атомов, так как существует предел сложности молекул, спектры которых возможно расшифровать.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Качественный анализ методами радиоспектроскопии принципиально применим даже к очень сложным по составу смесям газов. Высокая разрешающая способность дает возможность легко производить идентификацию различных веществ уже по одной линии поглощения. Разрешающая способность приборов практически определяется шириной самих линий.

В газах при нормальном давлении линии очень широки. При снижении давления до 10^{-2} *мм* рт. ст. ширина линий уменьшается и достигает величины порядка 100 *кгц*. Но, кроме этого, ширина линий обусловливается эффектом Допплера, соударением молекул газа со стенками и т .д. Все это приводит к тому, что в обычных радиоспектроскопах ширину линий доводят до 250 *кгц*, что вполне достаточно для анализа большинства газов. Имеется лишь небольшое количество веществ, у которых линии удалены друг от друга менее чем на 250 *кгц*.

Наиболее перспективным интервалом длин волн по количеству охватываемых веществ является область от 1 до 3 *мм*. Практически все вещества имеют линии в этой области. Интервал частот в 250 000 *мгц* этой области может охватывать 1 000 000 линий, в то время как вся инфракрасная область может иметь не более 10 000 разрешенных линий.

Для изучения газа совершенно неизвестного состава при поиске линий поглощения необходимо пройти значительный диапазон частот, на что может потребоваться 5—10 *мин*, а то и более.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Минимальное количество газа, которое можно обнаружить с помощью радиоспектрометра, зависит от многих причин: от интенсивности спектральных линий исследуемого газа, от чувствительности применяемого детектора, от длительности записи линии и т. д.

Интенсивность спектральных линий различных газов различна, поэтому различны предельно определяемые количества газов. Поскольку интенсивность возрастает примерно пропорционально кубу частоты— миллиметровый диапазон предпочтительнее сантиметрового.

Однако в миллиметровом диапазоне детекторы имеют низкий порог чувствительности. Например, кремниевые — порядка 10^{-6} *вт*. Специальные тепловые детекторы могут иметь в миллиметровом диапазоне более высокую пороговую чувствительность: термопарные до $3 \cdot 10^{-8}$ *вт* и пленочные до $5 \cdot 10^{-11}$ *вт*. Существенным дефектом тепловых детекторов является их значительная тепловая инерция (например, у пленочных детекторов порядка 5 *сек*). В связи с этим ведется разработка новых типов чувствительных детекторов миллиметрового диапазона, в частности молекулярного детектора с тремя уровнями, порог чувствительности которого составляет $3 \cdot 10^{-10}$ *вт*.

Ориентировочные подсчеты показывают, что при использовании кристаллических детекторов в сантиметровом диапазоне можно обнаружить от 10^{-2} до 10^{-4}% содержания газа по объему и 10^{-9} *г* и менее по весу.

В первом приближении можно считать, что интенсивность линий газа в смеси с другими при относительной концентрации, равной X, в X раз меньше интенсивности линий чистого газа.

Для точных измерений относительной концентрации необходимо учитывать ширину линий и давление, что сопряжено с преодолением ряда трудностей. Один из путей преодоления этих трудностей основан на применении стандартных смесей того же качественного состава, что и исследуемая.

Точность метода составляет величину порядка нескольких процентов (если условия работы спектрометра хорошо воспроизводимы).

Не исключена возможность производить измерения концентрации без сравнения с известными образцами. Для этого необходимо измерить интегральную интенсивность линии. Погрешность в этом случае при низких давлениях составляет не менее $\pm$ 5%.

Когда компоненты газовой смеси заранее известны и, следовательно, прибор настроен на известные частоты, время измерения для газов, имеющих интенсивные линии поглощения, может быть доведено примерно до 1 *мксек* и для газов со слабыми линиями поглощения — до нескольких секунд.

Если не задаваться целью абсолютных измерений интенсивности, то для точных количественных измерений предпочтительно применить метод сравнения, т. е. линию, по которой ведется измерение, сравнивать с линией известного газа. Последняя должна быть близкой к измеряемой по частоте и ширине, так как в различных частотных диапазонах условия прохождения сверхвысокочастотной мощности по волноводу различны, иными словами, мощность, передаваемая в поглощающую ячейку, зависит от частоты, поскольку с ее изменением происходят значительные изменения коэффициента поглощения. Однако точность порядка $\pm$ 5% даже и в этом случае может быть обеспечена.

Получение надежных данных об изменении концентрации только какого-либо одного компонента газовой смеси проще, так как при этом работа прибора происходит на одной частоте и ширина линий не изменяется.

ПЕРСПЕКТИВЫ МЕТОДА

Разработка аппаратуры, специально предназначенной для аналитических работ, не велась, но опыт, накопленный при лабораторных физико-химических исследованиях, окажется для этого весьма полезен. Очевидно, что при разработке серийных спектрометров необходимо бу-

дет уделить большое внимание чисто конструктивным и технологическим моментам, таким, как выбор материалов для поглощающей ячейки, окошек, изоляторов и т. д. в соответствии с активностью и адсорбционной способностью газов, подлежащих исследованию.

Когда в первую очередь интересует вопрос высокой чувствительности, а сложность и стоимость стоят на втором плане, то при создании радиоспектрометров будет целесообразно применить электрическую молекулярную модуляцию.

Приборы небольшой чувствительности или приборы для газов с высокой интенсивностью линий могут быть значительно проще по конструкции и удобнее в эксплуатации. Так, например, для определения изменения относительной концентрации по одной линии может быть использован очень простой по конструкции прибор, в котором поглощающая ячейка больших размеров заменена на объемный резонатор.

По всей видимости, именно такие простые приборы в первую очередь и должны быть применены для автоматического контроля и регулирования параметров производственных процессов. Быстродействие таких приборов может быть очень велико, поскольку наличие поглощения сверхвысокочастотной энергии фиксируется автоматически. Принципиальная возможность осуществления непрерывного анализа и авторегулирования в потоке газа с помощью радиоспектрометра несомненна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Инграм. Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах.— Иностранная литература. М. 1959.

2. Ч. Таунс и А. Шавлов. Радиоспектроскопия.— Иностранная литература. М. 1959.

3. Применение спектроскопии в химии. Ред. В. Вест.— Иностранная литература. М. 1959.

4. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский «Успехи физ. наук». 68 (1959) 1. С. 31.

РАЗДЕЛ V

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Л. А ГРИСИМОВА

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР

ПОДГОТОВКА ГАЗА К АНАЛИЗУ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА К ГАЗОАНАЛИЗАТОРАМ

Для обеспечения нормальной работы газоанализатора в эксплуатационных условиях основные параметры подлежащей анализу газовой смеси — состав, давление, температура, влажность, запыленность и т. д.— на входе в приемник газоанализатора должны иметь вполне определенные значения. Приведение исходных параметров газовой смеси к этим значениям и называется подготовкой газа к анализу.

Подготовка газа к анализу включает в себя очистку его от механических и агрессивных примесей, охлаждение, редуцирование давления, регулирование расхода и т. д. Для некоторых методов анализа необходима дополнительная подготовка газовой смеси, например, увлажнение газа, поглощение измеряемого компонента из газа, поступающего в сравнительную камеру, удаление мешающих компонентов и т. п.

Средствами для подготовки газа к анализу служат различные вспомогательные устройства и специальные поглотители, с помощью которых производится удаление мешающих компонентов, а иногда и замена одного компонента газа другим в результате соответствующей химической реакции.

Вспомогательные устройства, предназначенные для подготовки газа к анализу, в зависимости от назначения, можно разделить на несколько основных групп: очистные, охлаждающие, редуцирующие, регуляторы расхода (давления), устройства контроля расхода газа, просасывающие устройства, вентили, краны и пр. Каждая группа вспомогательных устройств может иметь несколько разновидностей в зависимости от входных и выходных параметров газа, которые могут быть самыми разнообразными по величине и диапазону изменения. Особые требования эксплуатации (вибропрочность, ударостойкость, брызгозащищенность, вакуумная плотность и т. д.) влекут за собой усложнение конструкций вспомогательных устройств.

Разработка вспомогательных устройств осуществляется, как правило, организациями, которые разрабатывают газоанализаторы. Наиболее широкая номенклатура вспомогательных устройств разработана в СКБ аналитического приборостроения, где созданы различные вспомогательные устройства, предназначенные для комплектации типовых серийных газоанализаторов. Кроме того, разработано и выпущено много конструкций, имеющих ограниченное применение, разработка которых обусловливалась особыми требованиями эксплуатации.

При разработке газовых схем, включающих в себя приемники газоанализаторов и вспомогательные устройства, важнейшим является вопрос быстродействия прибора и снижения времени запаздывания. При анализе чистых газовых смесей уменьшение инерционности системы достигается увеличением расхода и отводом газа на сброс перед газоанализатором. При необходимости очистки и осушки газовой смеси инерционность может быть снижена за счет уменьшения емкости фильтров и более частой смены фильтрующих материалов.

Практически найдено, что для установления показаний газоанализатора в пределах погрешности в среднем необходима 2,5-кратная смена объемов, входящих в газовую магистраль от точки забора до приемника. Можно предположить, что при автоматическом регулировании некоторых технологических процессов, когда основным фактором является не время, необходимое для установления показаний газоанализатора в пределах погрешности, а время начала реагирования прибора на изменение концентрации в точке отбора, 2,5-кратная смена объемов может быть уменьшена до 0,5—1-кратной смены.

Ниже рассматриваются конструкции и основные технические данные наиболее характерных вспомогательных устройств, разрабатываемых и выпускаемых СКБ аналитического приборостроения АН СССР. Приводятся так же краткие сведения о некоторых устройствах, разработанных ОКБ автоматики.

ЗАБОРНЫЕ УСТРОЙСТВА

В некоторых технологических системах, особенно при анализе запыленных газов с повышенной влажностью и с высокой температурой, вспомогательные устройства устанавливаются непосредственно в газоходе агрегата. Такие устройства называются заборными. Так как заборные устройства являются неотъемлемой частью агрегата, разработка их должна проводиться соответствующими проектными организациями совместно с организациями, разрабатывающими вспомогательные устройства к газоанализаторам.

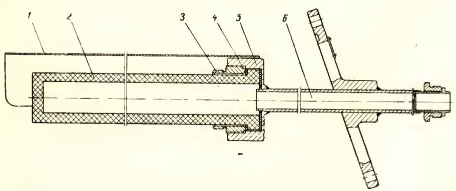


Рис. 1. Керамический фильтр

1 — экран, 2 — керамический стакан; 3 — резьбовой штуцер; 4 — шайба; 5 — гайка; 6 — газозаборная трубка с фланцем

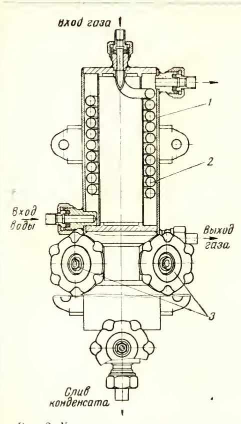


Рис. 2. Холодильник для чистых газов
1 — корпус; 2 — змеевик; 3 — вентили с сильфонным уплотнением

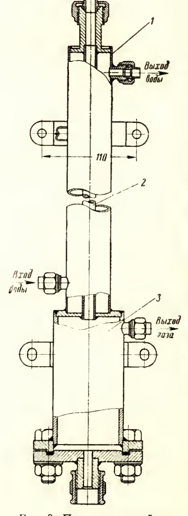


Рис. 3. Прямоканальный холодильник ХК-1
1 — корпус (водяная рубашка); 2 — газовая трубка; 3 — сливной сосуд

В качестве примера заборных устройств можно привести керамический фильтр (рис. 1), применяемый для отбора проб отходящих газов тепловых электростанций. Фильтр рассчитан на работу при температуре до 600° С и содержании пыли в анализируемой смеси до 20 *г/нм³*. Фильтр устанавливается в дымоходе котла. Расход газа может достигать 1 *л/мин*. Керамический фильтр длиной 400 *мм*, снабженный водоохлаждаемой фурмой, может применяться для анализа газов при температуре 1700° С и содержании пыли до 30 *г/нм³*. Расход газа по данным предварительных испытаний в производственных условиях должен составлять не более 10 *л/мин*.

Для отходящих газов мартеновских печей в последнее время применяется заборное устройство с мокрой очисткой.

ЦПКБ «Главпроектмонтажавтоматика» при участии СКБ аналитического приборостроения разработало заборное устройство для доломитообжигательных печей, которое подлежит проверке в производственных условиях. Очистка от пыли производится в две ступени — через циклон и керамический фильтр.

Для отбора проб газа из печей с кипящим слоем (запыленность— 870 *г/нм³*, температура — 900—1000° С, содержание SO_2 — до 1%) требуется разработка специального отборного устройства и испытание его в производственных условиях.

ОХЛАЖДАЮЩИЕ УСТРОЙСТВА

Охлаждающие устройства предназначены для снижения температуры и одновременно для снижения влажности анализируемой газовой смеси, а также с целью увеличения срока службы осушителя. Охлаждение газа производится преимущественно с помощью водяных холодильников.

Конструкция охлаждающего устройства определяется входными параметрами газа и условиями эксплуатации. Размеры охлаждающей поверхности холодильника зависят от состава газа, температуры охлаждающей воды, а также от допустимой температуры газа на выходе из холодильника. Так как параметры газа могут колебаться в самых широких пределах, холодильники, выполненные в виде теплообменников, могут иметь различные конструкции. Для чистых газов теплообменник обычно выполняется в виде змеевика. Для загрязненных газов рекомендуются прямоканальные теплообменники. Имеются конструкции холодильников с гидрозатворами, а также с двумя изолированными газовыми линиями для охлаждения двух потоков газа.

На рис. 2 представлен холодильник для охлаждения чистых газов с температурой до 400° С, который предназначен для работы как при давлении, так и при разряжении.

На рис. 3 представлен выпускаемый в серийном производстве прямоканальный холодильник типа ХК-1, широко используемый в газовых схемах различных промышленных газоанализаторов. Холодильник ХК-1 предназначен для охлаждения газов, имеющих температуру до 600° С, до температуры не более 40° С при расходе газовой смеси 10 *л/мин*. Охлаждающая вода должна иметь температуру 10° С.

Для тех случаев, когда измеряемый компонент анализируемой газовой смеси может сорбироваться поверхностью металла или пластмассы, следует рекомендовать применение холодильников со стеклянным змеевиком. Такой холодильник (рис. 4) разработан СКБ аналитического приборостроения для газоанализаторов на хлор со шкалой 0—2%.

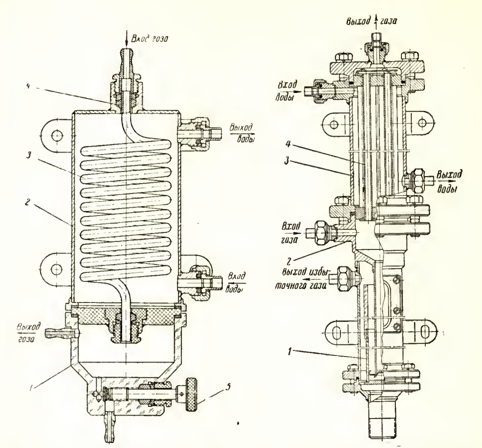


Рис. 4. Холодильник со стеклянным змеевиком

1 — сливной сосуд; 2 — корпус; 3 — стеклянный змеевик; 4 — сальник; 5 — вентиль

Рис. 5. Холодильник с постоянным сливом конденсата

1 — стакан гидрозатвора; 2 — корпус нижний; 3 — корпус верхний; 4 — трубки холодильника

На рис. 5 показан специальный холодильник с постоянным сливом конденсата.

ОЧИСТНЫЕ УСТРОЙСТВА

Очистные устройства в зависимости от назначения подразделяются на устройства для очистки от твердых частиц, фильтры-осушители и фильтры химические.

Очистка газов от твердых частиц является одной из наиболее трудных задач при непрерывном отборе проб газа. Особенно затруднена очистка влажных газов, так как при этом температура газа должна сохраняться более высокой, чем температура конденсации влаги или других веществ, присутствующих в газе. Чрезмерный обогрев может вызвать вторичные реакции на поверхности фильтрующего материала, а следовательно, и изменение состава анализируемой газовой смеси.

Очистка газов от твердых частиц может производиться различными способами: фильтрацией, промывкой, осаждением в циклонах или электрофильтрах.

Циклоны испытывались лишь в виде макетов на отходящих дымовых газах и промышленного применения не получили.

Применение электрофильтров в связи с необходимостью питания высоким напряжением также ограничено. В качестве примера конструкции электрофильтра может быть приведен электрофильтр разработки ОКБА (рис. 6), предназначенный для очистки газов от тумана H_2SO_4 в количестве 2—3 *г/нм*³. На входе газа в очистную трубку установлен электромагнитный клапан, который прекращает подачу газа при отсутствии напряжения. Электрический потенциал на очистной трубке равен 6500 ± 500 *в*. Электрофильтр имеет блокировку. В комплекте имеется запасная очистная трубка, благодаря чему смена загрязненной трубки производится быстро, без перерыва в эксплуатации.

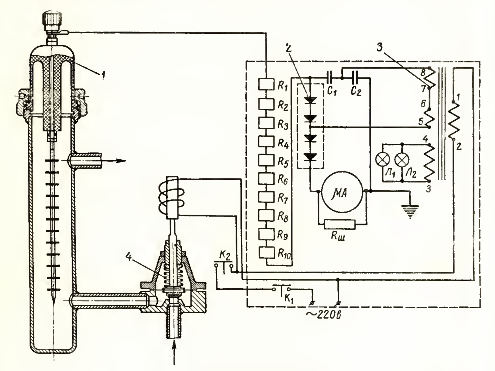


Рис. 6. Электрофильтр

1 — трубка очистная; *2* — селеновый выпрямитель; *3* — трансформатор; *4* — электромагнитный клапан

Наибольшее распространение получил метод фильтрации газов через пористые материалы, в качестве которых применяются: керамика, картон, фланель и ткань ФПП-15. Примерами различных конструкций фильтров служат: керамический фильтр в арматуре (рис. 7), предназначенный для очистки сухих запыленных газов; тканевый фильтр (рис. 8); фильтр с дросселем (рис. 9) и т. д. Необходимо упомянуть также предварительный фильтр типа ФП, предназначенный для использования с различными набивками. Фильтр ФП выпускается в серийном производстве и широко используется в комплекте с газоанализаторами разных типов.

Для осушки газов и удаления мешающих компонентов применяются фильтры со специальными сухими и жидкими поглотителями.

Несмотря на некоторые недостатки (способность к оплыванию) для осушки газовых смесей часто применяется хлористый кальций. Си-

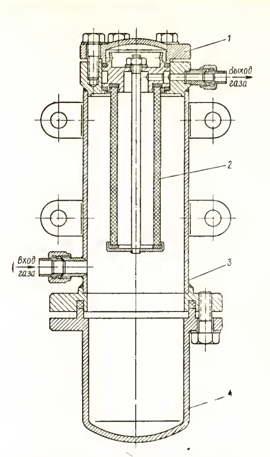


Рис. 7. Керамический фильтр в арматуре

1 — крышка; *2* — керамкческкй стакак; *3* — корпус; *4* — сборккк пылк

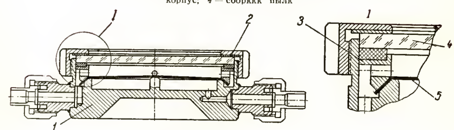


Рис. 8. Фильтр тканевый

1 — корпус фкльтра; *2* — гайка; *3* — прнжкмкой стакак; *4* — стекло; *5* — фкльтрующая ткань

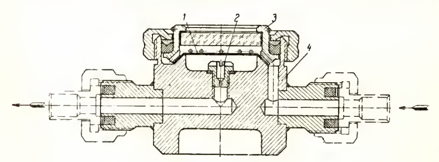


Рис. 9. Фильтр с дросселем

1 — фкльтрующая ткань; *2* — дроссель; *3* — крышка; *4* — корпус фкльтра

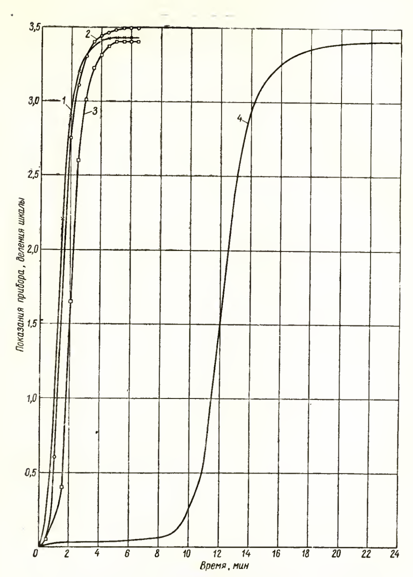


Рис. 10. Относительная инерционность фильтров с различными поглотителями

1 — хлористый кальций ($CaCl_2$); *2* — коксик + $CaCl_2$; *3* — силикагель ШСК + $CaCl_2$; *4* — силикагель КСМ

ликагель марки КСМ применяется для осушки газов, которые не поглощаются силикагелем при комнатной температуре: воздуха, поступающего в сравнительные камеры газоанализаторов, водорода и кислорода. Применение силикагеля в качестве осушителя затрудняется при наличии в смеси двуокиси углерода, так как из-за частичного поглощения CO_2 силикагелем инерционность фильтра увеличивается примерно в 5 раз Для осушки газов, содержащих CO_2, может быть применен силикагель марки ШСК, пропитанный хлористым кальцием.

На рис. 10 показана относительная инерционность фильтров, заполненных различными поглотителями при содержании в воздухе 10% CO_2.

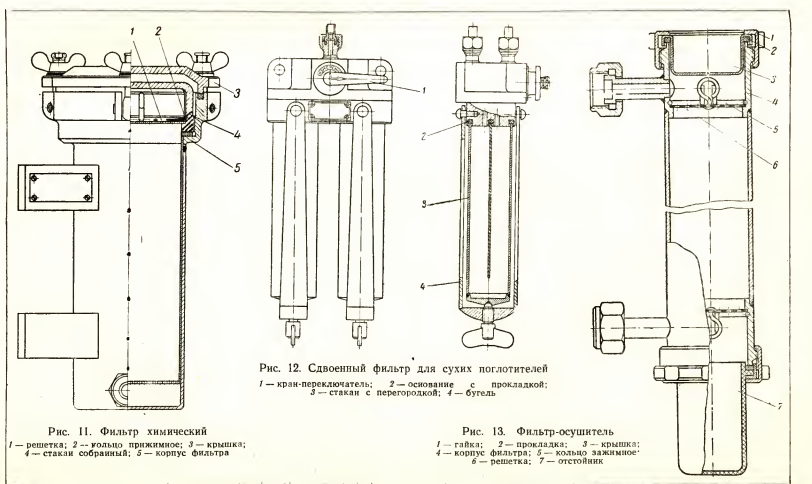


Рис. 11. Фильтр химический

1 — решетка; *2* — кольцо прижимное; *3* — крышка; *4* — стакан собранный; *5* — корпус фильтра

Рис. 12. Сдвоенный фильтр для сухих поглотителей

1 — кран-переключатель; *2* — основание с прокладкой; *3* — стакан с перегородкой; *4* — бугель

Рис. 13. Фильтр-осушитель

1 — гайка; *2* — прокладка; *3* — крышка; *4* — корпус фильтра; *5* — кольцо зажимное; *6* — решетка; *7* — отстойник

Все осушители плохо работают при повышенных температурах, поэтому при температуре выше 30° предусматривается охлаждение фильтров.

Удаление агрессивных газов и других мешающих компонентов происходит в фильтрах химических, с помощью веществ, способных химически соединяться с этими компонентами.

В качестве химических реагентов для удаления различных компонентов из газов применяются: болотная руда — для удаления H_2S; поглотитель ХПИ (CaO—96% и $NaOH$—4%) — для удаления CO_2; активированный уголь (на выходе из прибора) — для очистки от Cl_2, при содержании его до 2% и т. д. Поглотители, применяемые для подготовки газа к анализу, должны обладать избирательной поглотительной способностью. Большинство известных активных сорбентов не отвечает этому требованию.

Фильтры-осушители и фильтры химические, представляющие собой различные емкости, конструктивно могут быть выполнены одинаково и получать свое назначение в зависимости от поглотителя. На рис. 11, 12 и 13 приведены конструкции различных фильтров. На рис. 11 изображен фильтр для сухих неоплывающих поглотителей со съемным внутренним стаканом, на рис. 12 — сдвоенный химический фильтр для сухих поглотителей и на рис. 13 — фильтр-осушитель, входящий в комплексные блоки вспомогательных устройств.

В СКБ аналитического приборостроения разработаны и другие конструкции химических фильтров, например, фильтр, изготовляемый из винипласта.

РЕДУЦИРУЮЩИЕ УСТРОЙСТВА

Редуцирующие устройства предназначены для снижения давления газа. Для узкого диапазона изменения давления в СКБ аналитического приборостроения разработаны редукторы РД-10 и РД-25, включающие в себя вентиль, манометр и предохранительный клапан. Редуктор РД-10 выпускается в серийном производстве и позволяет снижать давление газовой смеси с 10 до 0,1 *кГ/см²*.

В некоторых случаях в газовых схемах используются редукторы ВР-05, выпускаемые промышленностью.

В ОКБА разработан двухступенчатый редуктор ДР-1 на давление 320 *кГ/см²*. 1-я ступень снижает давление с 320 до 10 *кГ/см²*, 2-я ступень — с 10 до 0,1—1 *кГ/см²*.

РЕГУЛЯТОРЫ РАСХОДА (ДАВЛЕНИЯ)

Регуляторы расхода применяются при наличии колебаний давления газовой смеси в точке отбора.

Большинство газоанализаторов, разрабатываемых СКБ аналитического приборостроения, допускает колебания расхода газовой смеси в пределах ± 10%, иногда и ± 20%. Даже при разработке приборов, основанных на фотоколориметрических принципах, выбирается такой режим работы, при котором допустимо такое изменение расхода. Разработанный в СКБ регулятор расхода прямого действия мембранного типа с рычажной передачей (рис. 14) вполне обеспечивает стабилизацию расхода в этих пределах.

Газ, проходя через регулятор, создает перепад давления на мембране. Сила создаваемого перепада воздействует на мембрану. Жестко связанная с мембраной тяга с помощью рычага изменяет зазор между

седлом (втулкой) и клапаном, благодаря чему поддерживается постоянство перепада на мембране, а следовательно, и постоянство расхода. Этот регулятор нашел применение для расходов: 0,15, 0,5, 1,0, 2,0, 3,5, 15,0 *л/мин* и выпускается в серийном производстве. При изменении давления на входе на ±25% и при прочих равных условиях регулятор может обеспечить постоянство расхода с точностью ± 3—5%.

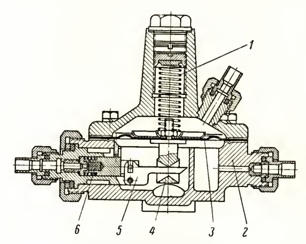


Рис. 14. Регулятор расхода

1 — пружина; *2* — корпус; *3* — мембрана; *4* — тяга; *5* — рычаг; *6* — клапан собранный

Кроме регулятора мембранного типа, в СКБ разработан жидкостный регулятор расхода для давления на входе, изменяющегося в пределах 0,03—1,2 *кГ/см²*, т. е. в 40 раз.

В ОКБА разработана несколько иная конструкция регулятора расхода мембранного типа, в которой отсутствует рычажная передача, а регулирование переменного зазора на входе осуществляется с помощью пластинчатой пружины и заслонки. По данным ОКБА регулятор обеспечивает постоянство расхода с погрешностью ± 1%.

В ОКБА разработан также регулятор абсолютного давления, применяемый для кислородных приборов и регулятор соотношения газов (разбавитель), применяемый для расширения шкалы прибора.

УСТРОЙСТВА ДЛЯ КОНТРОЛЯ РАСХОДА

Величина контролируемого расхода газовой смеси через газоанализаторы обычно имеет значения от 0,5 до 0,7 *л/мин*. Для некоторых случаев, однако, диапазон контролируемых расходов значительно расширяется — от 0,15 до 50 *л/мин*. Плотность контролируемых газов имеет широкий диапазон — от 0,08 *кг/нм³* для водорода до 1,78 *кг/нм³* для двуокиси углерода.

Для контроля расхода в схемах газоанализаторов используются, главным образом, поплавковые индикаторы расхода — ротаметры. В качестве материала для поплавков применяется эбонит, а в некоторых случаях нержавеющая сталь и фторопласт.

Конструкции ротаметров по принципу уплотнения стеклянной трубки и форме поплавков могут быть весьма разнообразными. В настоящее время в СКБ применяются ротаметры с поплавком, имеющим форму шарика, ввиду того, что эти ротаметры являются только индикато-

рами расхода, на трубке ротаметра наносят одну или две риски, означающие номинальный расход или нижний и верхний пределы расхода.

В некоторых случаях, когда в условиях эксплуатации трубка ротаметра отклоняется от вертикального положения, появляется дополнительная относительная погрешность вследствие уменьшения действительного веса поплавка. При отклонении трубки на несколько градусов относительная погрешность составляет менее 0,5% и ею можно пренебречь. При отклонении на 30° погрешность может достичь 7%. Если такой погрешностью нельзя пренебречь, то применяется более сложный индикатор расхода — стрелочного типа с поворотным флажком (рис. 15).

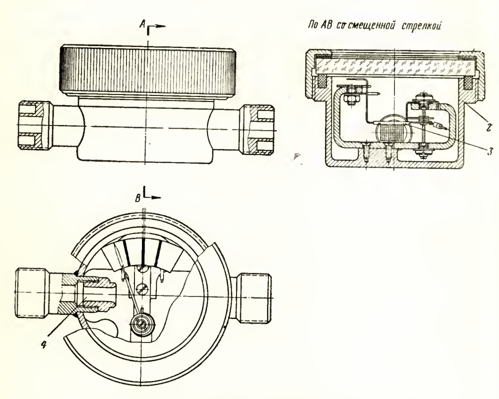


Рис. 15. Стрелочный индикатор расхода
1 — крышка; *2* — корпус; *3* — подвижная система; *4* — ниппель с соплом

Принцип действия стрелочного индикатора расхода основан на использовании динамического напора газового потока, направляемого через сопло на поворотный флажок, связанный со стрелкой и противодействующей пружинкой. При равенстве момента от действия силы динамического напора газового потока на флажок и момента противодействующей пружинки стрелка подвижной системы устанавливается в определенном положении. Подвижная система, помимо флажка, включает в себя ось, вращающуюся в подпятниках. На оси помещены стрелка с грузиками и противодействующая спиральная пружина. При данном значении расхода выбираются оптимальные значения сечения сопла и момента противодействующей пружины.

В СКБ аналитического приборостроения разработаны стрелочные индикаторы для расходов: 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0, 3,5 и 8 *л/мин.* Этот диапазон расходов позволяет применять две пружины с моментами 60 и 100 *мг·см.* Каждому расходу соответствует определенное сечение сопла.

ПРОСАСЫВАЮЩИЕ УСТРОЙСТВА

Просасывающие устройства (побудители расхода) предназначены для просасывания газа через газоанализатор при недостаточном давлении в системе или при работе газоанализатора в замкнутом контуре. Просасывающие устройства газоанализаторов можно разделить на несколько групп: пластинчато-роторные, электромагнитные и струйчатые (водяные и воздушные).

Примером пластинчато-роторного побудителя расхода может служить побудитель расхода ПР-3 (рис. 16), разработанный СКБ аналитического приборостроения и выпускаемый в серийном производстве.

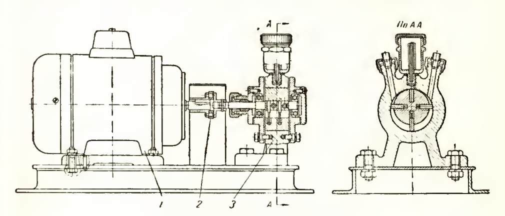


Рис. 16. Побудитель расхода ПР-3

1 — асинхронный двигатель АОЛ11-4; *2* — муфта соединительная; *3* — насос ротационный пластинчатый с фитильной масленкой

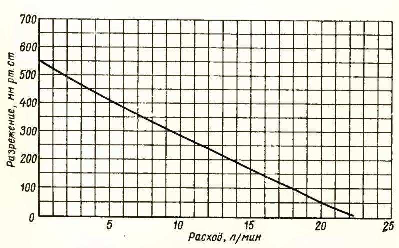


Рис. 17. Зависимость разрежения от расхода (для побудителя расхода ПР-3)

По техническим условиям при расходе 10 *л/мин* побудитель расхода ПР-3 должен обеспечивать разрежение не менее 0,3 *кГ/см²*. На рис. 17 представлена зависимость создаваемого побудителем разрежения от расхода.

В качестве двигателя в побудителе расхода ПР-3 используется двигатель трехфазного тока типа АОЛ11-4, рассчитанный на длительный непрерывный режим работы. Соединение осей двигателя и ротора осуществляется двумя муфтами. Для смазки применяется масло марки Индустриальное-50, подаваемое с помощью фитильной масленки. Основные детали выполнены из следующих материалов: корпус — из чугуна или бронзы для тропических условий, ротор — из стали-50, пластины — из стали-У8А. Уплотнение оси ротора осуществляется асбестографитовой сальниковой набивкой.

Для обеспечения малых расходов перед насосом устанавливается тройник с фильтром и вентилем (на случай подсоса воздуха из атмосферы). Побудитель расхода ПР-3 надежно работает на очищенных газовых смесях. При испытаниях, проводившихся на отходящих дымовых газах и отходящих газах мартеновских печей, побудитель проработал без перерыва 2900 *ч*.

Другим типом пластинчато-роторного просасывающего устройства является побудитель расхода ПР-7 (рис. 18). По техническим условиям при расходе 3 *л/мин* побудитель должен создавать разрежение не менее 1500 *мм* вод. ст. Зависимость создаваемого побудителем разрежения от расхода представлена на рис. 19.

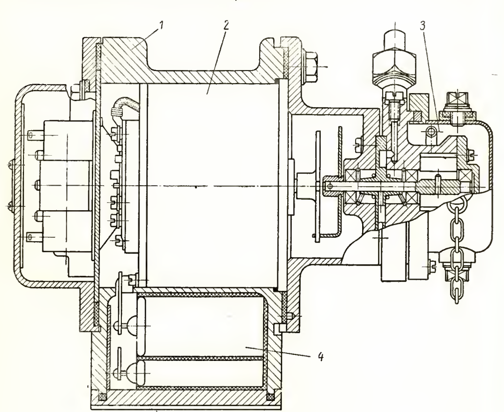


Рис. 18. Побудитель расхода ПР-7

1 — кожух; *2* — электродвигатель АД-7; *3* — ротационный насос; *4* — конденсаторы

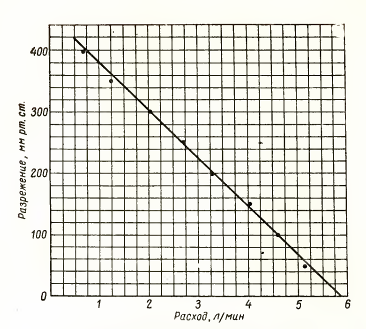


Рис. 19. Зависимость разрежения от расхода (для побудителя расхода ПР-7)

По сравнению с побудителем расхода ПР-3, побудитель расхода ПР-7 обладает меньшими габаритными размерами корпуса и ротора. Уплотнение оси осуществляется резиновыми манжетами. Конструкция имеет вибропрочное, ударостойкое и водозащищенное исполнение. Смазка осуществляется веретенным маслом. Масло заливается в кожух и засасывается через отверстие в нижней части насоса. При выходе из насоса масло отбивается в кожухе благодаря наличию разрыва между выходной трубкой насоса и выходным штуцером.

В конструкции используется однофазный электродвигатель АД-7 с пусковой обмоткой. Мощность двигателя на валу составляет 7,6 *вт*, число оборотов — 2200; сдвиг фаз осуществляется с помощью конденсаторов общей емкостью 3 *мкф,* смонтированных в корпусе побудителя расхода. Так как двигатель рассчитан на напряжение 110 *в*, в цепь включено гасящее сопротивление 100 *ом*.

Следующей разновидностью пластинчато-роторных насосов, разрабатываемых в СКБ аналитического приборостроения, является бессальниковый насос с магнитными муфтами, работающий на глицерине (насос разработан для использования в комплекте газоанализатора на кислород в этилене).

Насосная часть этого побудителя расхода полностью заимствована из конструкции типа ПР-7. В качестве двигателя применен двигатель типа АОЛ-II мощностью 50 *вт*. На оси ротора укреплен магнит с четырьмя полюсами, выполненный из сплава АНКО-4 в виде крестовины, а на оси двигателя — обойма с ответным четырехполюсным магнитом в виде кольца. Между крестовиной и магнитным кольцом помещен стакан, который крепится к корпусу насоса.

Образец электромагнитного побудителя расхода вибрационного типа, не требующего смазки, представлен на рис. 20. В корпусе побудителя расхода размещен электромагнит с цилиндрическим сердечником с намоткой из провода ПЭВ ∅0,29. Между крышкой и корпусом расположена мембрана (толщина полотна 0,5 *мм*) со сплошным яко-

рем. Сердечник и якорь выполнены из сплава АРМКО. В крышке помещен вкладыш с двумя пластинчатыми клапанами. Питание электромагнита осуществляется от сети переменного тока напряжением 127 *в* с однополупериодным выпрямлением, с помощью двух последовательно соединенных кремниевых диодов.

Электромагнитный побудитель расхода обеспечивает расход газовой смеси 0,7 *л/мин* при сопротивлении линии 200 *мм* вод. ст. Образцы побудителя переданы в опытную эксплуатацию.

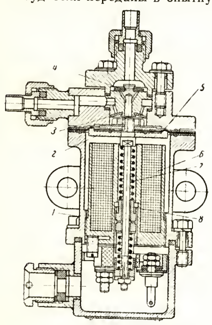


Рис. 20. Побудитель расхода вибрационного типа

1 — корпус; *2* — якорь; *3* — клапан всасывающий; *4* — клапан нагнетательный; *5* — мембрана; *6* — электромагнит; *7* — пружина; *8* — гайка

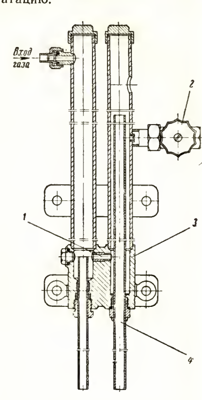


Рис. 21. Водоструйный эжектор ВН-2

1 — втулка; *2* — кран; *3* — корпус с трубами; *4* — трубки

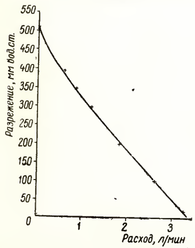


Рис. 22. Зависимость разрежения от расхода воздуха для водоструйного эжектора ВН-2

К группе струйчатых просасывающих устройств относятся разработанные в СКБ аналитического приборостроения водоструйные и воздушные эжекторы. Водоструйный эжектор постоянного напора (рис. 21), производительность которого не зависит от изменения давления воды, выпускается в серийном производстве и входит в комплект газоанализатора МН 5106, предназначенного для определения кислорода в отходящих газах котельных установок.

На рис. 22 приведена его характеристика.

Воздушный эжектор разработан для просасывания агрессивных газовых смесеи.

ВЕНТИЛИ И КРАНЫ

Вентили предназначены для включения и выключения потока газа в магистрали (запорные вентили) или для регулирования расхода газа (регулировочные вентили).

Конструкция вентилей определяется требованиями эксплуатации и конструкцией устройств, в которые они входят. Последнее обстоятельство обычно влияет на расположение и количество штуцеров. От заданного расхода зависит проходное сечение вентилей. Основным является значение давления в системе, которое может быть самым разнообразным.

В разработках СКБ аналитического приборостроения приняты следующие значения: 10^{-7} *мм* рт. ст.; 10^{-4} *мм* рт. ст.; 1 *кГ/см*²; 25 *кГ/см*²; 100 *кГ/см*².

Для вакуумных систем разрабатывались мембранные и сильфонные вентили, причем для давления 10^{-7} *мм* рт. ст. применялись штуцерные соединения с металлическим уплотнением, а для давления 10^{-4} *мм* рт. ст. — резиновое или фторопластовое уплотнение в замковом соединении. Для остальных значений давления первоначально применялись сальники из асбестографитовой набивки, но с появлением фторопласта сальниковая набивка из конструкции вентилей была исключена, так как при сильном поджатии сальника смазка из асбесто-графитовой набивки выжималась и попадала в приборы, что недопустимо, особенно при анализе малых концентраций.

При сочетании вентилей со стеклянными деталями штуцеры вентилей выполняются из ковара, который легко сваривается со стеклом.

В СКБ аналитического приборостроения разработаны различные типовые конструкции вентилей, выпускаемые в серийном производстве.

Пробковые краны, так же как и запорные вентили, применяются для перекрытия газопроводов. Кроме того, с помощью кранов производится переключение газовых потоков, а иногда и одновременная подача газа в несколько линий. Некоторые конструкции кранов позволяют осуществлять попарное переключение газовых потоков благодаря двухрядному расположению каналов в пробке и корпусе крана.

Сложность изготовления, необходимость смазки и невозможность использования при работе в условиях вакуума и при больших давлениях заставляют заменять пробковые краны вентилями, несмотря на то, что в некоторых случаях это вызывает увеличение количества вентилей. Пробковые краны применяются в исключительных случаях. В качестве материалов для пробковых кранов выбраны латунь и бронза, а для агрессивных сред — нержавеющая сталь.

КОМПЛЕКСНЫЕ УСТРОЙСТВА

Комплексные устройства представляют собой сочетание различных видов вспомогательных устройств. К ним относятся некоторые виды заборных устройств (например, водоохлаждаемая фурма с фильтром), блоки регулировки и фильтрации, распределительные блоки и т. п.

Блоками регулировки и фильтрации принято называть сочетание фильтров, регулятора расхода и индикатора расхода, объединенных

конструктивно в одно целое или смонтированных на общей раме. Подбор элементов блоков производится в соответствии с параметрами анализируемой газовой смеси — составом, влажностью, давлением, плотностью, расходом и т. д.

Для большинства случаев промышленного газового анализа могут быть применены разработанные СКБ аналитического приборостроения и выпускаемые в серийном производстве типовые блоки регулировки и фильтрации Б1, Б3 и Б4, снабженные регуляторами расхода и предназначенные для использования при избыточном переменном давлении в системе. Схемы этих блоков приведены на рис. 23.

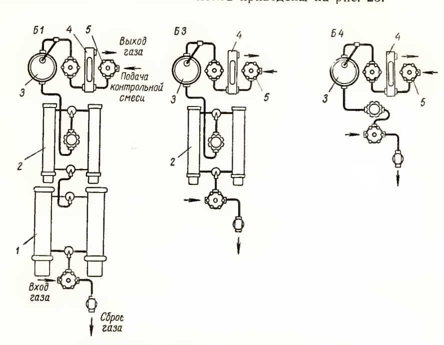


Рис. 23. Блоки регулировки и фильтрации Б1, Б3, Б4

1 — фильтры химические; *2* — фильтры-осушители; *3* — регулятор расхода; *4* — ротаметр; *5* — вентиль

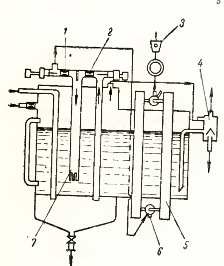


Рис. 24. Схема блока регулировки и фильтрации газоанализатора для анализа колошникового газа в тропических условиях

1 — дроссель выходной; *2* — дроссель входной; *3* — ротаметр; *4* — разделитель жидкости и газа (самостоятельный узел); *5* — фильтр-осушитель; *6* — кран пробковый; *7* — труба сброса избытка газа

Аналогичные блоки, не имеющие регуляторов расхода и предназначенные для использования при разрежении или недостаточном давлении в системе, имеют условные обозначения Б5, Б7 и Б8.

На рис. 24 изображена схема блока регулировки и фильтрации, предназначенного для редуцирования, охлаждения, осушки и поддержания постоянства расхода 0,5 *л/мин*. Давление на входе в блок колеблется в пределах 0,03—1,2 *кГ/см²*. Блок входит в комплект прибора, предназначенного для анализа колошникового газа в тропических условиях.

На рис. 25 изображен блок, входящий в комплект упоминавшегося выше газоанализатора МН 5106, предназначенного для анализа отходящих газов котельных установок. На рис. 26 — блок контроля Б-12, применяемый для газов, не содержащих механических и агрессивных примесей.

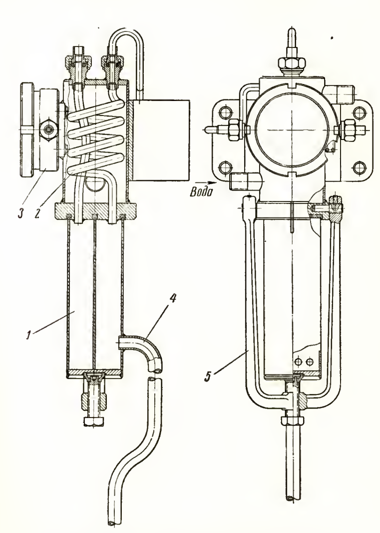


Рис. 25. Блок очистки к газоанализатору МН 5106

1 — фильтр химический; *2* — холодильник; *3* — фильтр тонкой очистки; *4* — трубка сливная; *5* — бугель

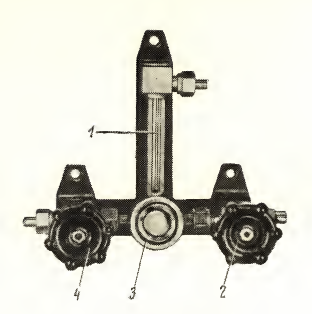


Рис. 26. Блок контроля Б-12

1 — ротаметр; *2* — вентиль запорный; *3* — фильтр контрольный; *4* — вентиль редукционный

В ОКБ автоматики разработаны блоки фильтрации ГОУ-1 и ГОУ-2. Блок ГОУ-1 включает в себя три пары фильтров для сухих поглотителей и контрольный фильтр. Блок ГОУ-2 имеет емкости для жидкого поглотителя (H_2SO_4 — 98%).

В. М. ТРЕТЬЯКОВ

Всесоюзный теплотехнический институт
им. Ф. Э. Дзержинского (ВТИ)

АВТОМАТИЧЕСКИЙ ОТБОРНИК СРЕДНИХ ПРОБ ГОРЮЧЕГО ГАЗА ИЗ ПЕРЕМЕННОГО ПОТОКА

Основными характеристиками газообразного топлива, необходимыми для учета его удельного расхода, являются: теплота сгорания, вес кубического метра и влажность газа. Однако автоматическое определение этих характеристик не может быть осуществлено из-за отсутствия соответствующей аппаратуры. В настоящее время только немногие крупные электростанции и предприятия имеют импортные калориметры Юнкерса для автоматического определения теплоты сгорания газа. В большинстве же случаев для анализа характеристик используются неавтоматические методы, требующие надежно отобранных средних проб газа из газопровода предприятий. Особенно это необходимо в тех случаях, когда для сжигания поступает не однородный по качеству газ одного месторождения, а смесь газов, резко меняющихся по составу (как это часто бывает в крупных городах).

Чтобы правильно отобрать среднюю пробу в таких условиях, необходимо вести отбор непрерывно или периодически через небольшие промежутки времени и в количестве, пропорциональном расходу газа в газопроводе.

Обычно применяемые способы отбора проб газа или не дают представительной пробы из переменного потока, или, будучи основанными на непрерывном отборе через дроссельные устройства, не позволяют отбирать пробу за продолжительное время в условиях работы промышленных предприятий. Слишком малые диаметры проходных сечений дроссельных устройств (диафрагм, клапанов и т. п.) — порядка десятых долей миллиметра, предъявляют высокие требования к чистоте газа и делают ненадежной работу таких устройств. Увеличение же отверстий приводит к столь значительному возрастанию объема средней пробы, что хранение ее вызывает большие неудобства из-за громоздкости хранилищ и взрывоопасности.

Учитывая недостатки существующих схем и желательность регулирования объема отбираемых проб в зависимости от предъявляемых требований, в ВТИ им. Дзержинского (авторы Третьяков В. М., Клейменова И. И. и Синельникова Л. З.) была разработана конструкция нового пробоотборника.

В принятой схеме средняя проба газа составляется путем последовательного отбора и накопления большого числа порций, причем объем каждой порции пропорционален расходу газа в момент ее отмеривания из газопровода. Практически объем порций отмеривается пропорционально корню квадратному из перепада давлений, создаваемого на дроссельном устройстве газопровода. После отмеривания каждая порция поступает в сборник газа — газгольдер. Цикл отбора порций и перевод их в газгольдер автоматически повторяется через заданные промежутки времени.

Замена непрерывного отбора периодическим отбором порций газа позволяет избежать применения диафрагмы с малыми отверстиями и обеспечивает возможность регулирования в широких пределах числа порций, а следовательно, и объема средней пробы.

На рис. 1 показана развернутая схема отборника средних проб газа из переменного потока.

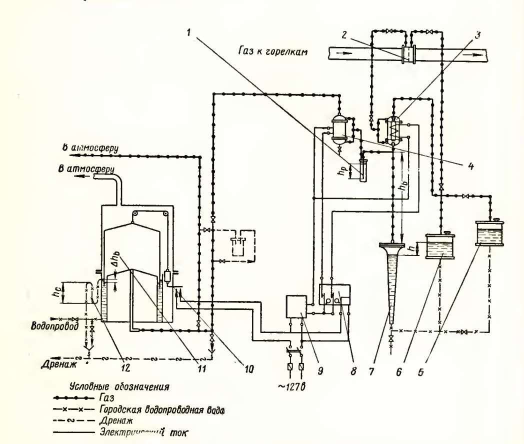


Рис. 1. Общая схема автоматического отборника проб газа

1 — ртутный затвор (дрексель); *2* — дроссельная диафрагма на газопроводе; *3* — электроклапан дозирующего сосуда и обводной линии *А—Б—В*; *4* — электроклапан газгольдера; *5* — напорный сосуд; *6* — сообщающийся сосуд; *7* — дозирующий сосуд; *8* — командно-электрический прибор (КЭП); *9* — выпрямитель или источник постоянного тока (V = 36 *в*) для питания электроклапанов; *10* — конечный выключатель; *11* — газгольдер; *12* — сифон запорный

Перепад давления, создаваемый дроссельной диафрагмой 2 контролируемого газопровода, передается на сообщающиеся сосуды 6 и 7, вызывая в них изменение уровня воды до полной компенсации перепада давлений. При этом, в дозирующий сосуд 7, соединенный с областью повышенного давления до диафрагмы, поступает порция газа. Форма сосуда рассчитывается таким образом, чтобы объем поступающего в него газа был пропорционален корню квадратному из перепада давления h, что при небольшом двустороннем влиянии непостоянства удельного веса газа практически обеспечивает отбор средней пробы с высокой степенью точности.

После отбора порций газа дозирующий сосуд отключается с помощью двойного клапана 3 от напорной линии, которая одновременно замыкается на обводной контур *А—Б—В*. Обводной контур служит для продувки газом всей подводящей системы перед отбором следующей порции

Через небольшой промежуток времени открывается клапан 4 и порция газа из сосуда 7 под действием избыточного давления в сооб-

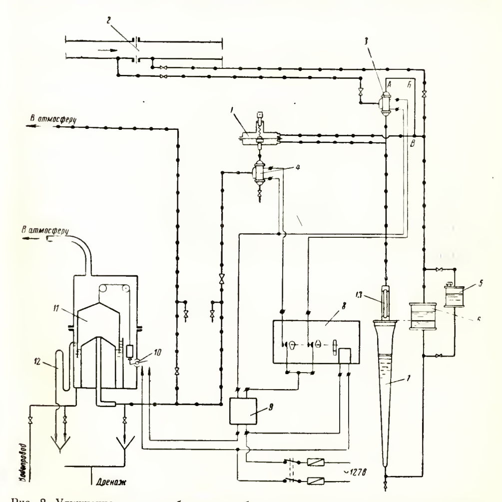


Рис. 2. Улучшенная схема отборника проб горючего газа с дифференциальным клапаном. Детали на схеме те же, что и на рис. 1, за исключением ртутного редуктора (затвора) *1*, который заменен дифференциальным клапаном, и уровнемерной трубки, обозначенной *13*

щающемся сосуде *6* вытесняется водой через ртутный редуктор давления *1* в линию, ведущую к газгольдеру *11*. Затем клапан *4* закрывается и этим заканчивается полный цикл работы отборника.

Через заданный промежуток времени происходит повторение цикла, начиная с включения клапана *3*, соединяющего дозировочный сосуд с газопроводом и одновременно размыкающего обводный контур *А—Б—В*.

В качестве клапанов в схеме применены типовые электроклапаны ЭГР, конструкция которых разработана в отделении автоматики ВТИ им. Дзержинского. Последовательность включения клапанов и продолжительность пауз регулируется с помощью электрического командного прибора *8* типа КЭП. Для хранения и накопления проб применяется газгольдер *11* мокрого типа с частично уравновешенным колоколом.

При переполнении газгольдера пробоотборник выключается благодаря срабатыванию конечного выключателя *10*.

В схему пробоотборника включен ртутный редуктор *1* для предохранения от переброса запорной жидкости из дозировочного сосуда. Для этой цели разработана конструкция более совершенного устройства в виде мембранного дифференциального клапана (схема такого пробоотборника показана на рис. 2).

Автоматический пробоотборник, построенный на указанном принципе, был подвергнут испытанию и опытной эксплуатационной проверке в условиях работы экспериментальной ТЭЦ ВТИ им. Дзержинского в Москве.

Эксплуатационная проверка и результаты испытания показали, что пробоотборник работает вполне надежно, не требует значительного ухода и отбирает среднюю пробу газа с большой точностью, значительно превышающей точность анализа (погрешность определения теплоты сгорания за счет отбора не превышает 0,1% относительных).

Пробоотборник может быть рекомендован для применения на электростанциях и на других предприятиях, потребляющих горючие природные газы и нуждающихся в отборе средних проб газа для учета его качества (теплоты сгорания, удельного веса, состава и т. п.).

Разработанная авторами методика расчета дозировочного устройства позволяет применять автоматический пробоотборник для отбора проб при самых различных расходах газа.

Б. Г. ТАРАСОВ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
метрологии им. Д. И. Менделеева

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ГРАДУИРОВКИ И ПОВЕРКИ АВТОМАТИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Градуировка и поверка измерительных приборов представляют собой метрологические операции, преследующие цели: в первом случае — придание делениям шкалы значений, выраженных в установленных единицах измерения; и во втором — определение погрешностей в показаниях прибора или поправок к нему.

Несмотря на существенные различия между операциями градуировки и поверки, необходимые для их осуществления образцовые меры, приборы или установки сооответствующих классов точности могут и должны быть одними и теми же. Это положение имеет особенно большое значение в области газоаналитических измерений, если учесть, что аппаратура для градуировочно-поверочных работ включает в себя подчас целый комплекс приборов, установок и вспомогательного оборудования.

До настоящего времени обязательных правил по единицам измерения концентрации газа не существует. Однако развитие аналитического приборостроения делает задачу упорядочения единиц измерения для газоанализаторов заслуживающей специального обсуждения и разрешения. В эту задачу должны быть включены вопросы терминологии и обозначения единиц, а также составление таблиц пересчета концентрации при переходе от одной формы ее выражения к другой.

Как известно, для автоматических и полуавтоматических газоанализаторов в большинстве случаев применяют две формы выражения концентрации газа, а именно: объмную и весо-объемную. Этим формам соответствует градуировка шкал в объемных процентах ив миллиграммах на литр или граммах на кубический метр.

При наборе способов и средств проведения градуировки и поверки газоанализаторов необходимо прежде всего иметь в виду, что все методы газового анализа разделяются по признаку зависимости от эмпирической градуировки на две группы:

1) методы, в которых шкалы приборов должны быть градуированы в единицах концентрации газа с помощью контрольных (калибровочных) газовых смесей;

2) методы, в которых шкалы приборов могут быть градуированы в единицах концентрации газа независимым способом, без применения контрольных (калибровочных) газовых смесей.

К первой группе относится большинство физических и физико-химических методов газового анализа, лежащих в основе современных автоматических газоанализаторов, а именно: по теплопроводности, оптико-акустические, инфракрасного и ультрафиолетового поглощения, фотоколориметрические, термохимические, магнитные, масс-спектрометрические и другие методы.

Построение шкалы газоанализаторов этой группы методов путем эмпирической градуировки обусловлено, во-первых, отсутствием точного выражения связи между избранным для сравнения свойством газа и его концентрацией и, во-вторых, искажениями закономерной связи между свойством газа и его концентрацией, которые неизбежно порождаются преобразователями измерительной цепи прибора. Кроме того, при анализе газовых смесей сложного состава нахождение точного выражения связи между свойством газа и его концентрацией становится еще более затруднительным или практически невозможным из-за влияния на результат измерения неконтролируемых компонентов.

Ко второй группе относятся следующие методы газового анализа: химические (поглощения или сожжения), титрометрические, низкотемпературной разгонки газов, адсорбционные (хроматографические), денсиметрические, манометрические, интерферометрические и др.

В перечисленных методах построение шкалы приборов может быть выполнено на основании прямых измерений основных параметров прибора или установки и соответствующих расчетов. В качестве измеряемых величин могут быть использованы объемы мерных сосудов для газа, линейные размеры шкалы манометра, вес реактивов, из которых составляются титрованные растворы, и другие параметры. Точность построения шкалы расчетным путем определяется точностью прямых измерений основных параметров прибора и степенью учета отклонения состояния реальных газов от законов идеального газа.

Следует иметь в виду, что градуировка приборов второй группы может быть проведена в большинстве случаев быстрее и проще с помощью контрольных газовых смесей. Поэтому применять расчетный способ шкалы имеет смысл лишь в тех случаях, когда он обеспечивает более высокую точность или когда возникает необходимость в обосновании правильности шкалы разными способами.

Надежность действия и правильность показаний современных автоматических газоанализаторов зависят от многих причин. Наладка и регулировка приборов в процессе изготовления или после ремонта требует больших затрат труда и времени, в связи с чем необходимо четко разграничить задачи, относящиеся к испытаниям и к поверке автоматических газоанализаторов.

В задачи испытаний, помимо вопросов проверки соответствия изделий требованиям технических условий, должны входить:

а) изучение и проверка влияния давления, температуры, расхода, влажности, механических примесей и неконтролируемых компонентов газовой смеси на чувствительность и точность показаний;

б) изучение и проверка влияния различных внешних причин на работу основных и вспомогательных частей и на работу комплектного прибора;

в) установление характера шкалы прибора, линейной или нелинейной зависимости показаний от концентрации газа;

г) установление и проверка динамических характеристик прибора;

д) установление поправочных множителей в случае градуировки или поверки с помощью газовых смесей, отличающихся по содержанию неконтролируемых компонентов от смесей газов в эксплуатационных условиях.

Основной задачей поверки автоматических газоанализаторов должно быть определение их погрешностей. На поверку газоанализаторы должны поступать только после того, как они выдержат все испытания в соответствии с требованиями технических условий. В процессе поверки определяют также воспроизводимость, вариацию, чувствительность и запаздывание показаний.

При определении основной погрешности необходимо принимать во внимание изменения показаний от влияния параметров газовой смеси и других причин, которые должны быть известны из заранее проведенных законченных испытаний определенного типа газоанализаторов.

Градуировка и поверка автоматических газоанализаторов могут быть организованы и проведены тремя основными путями:

1) с помощью контрольных газовых смесей, аттестация количественного состава которых производится химическими или физико-химическими методами с применением измерительных приборов и установок, градуируемых независимым (абсолютным) способом;

2) с помощью контрольных газовых смесей, состав которых задается в газосмесительных установках динамического типа;

3) с помощью контрольных газовых смесей, состав которых задается в газосмесительных установках статического типа.

Методика приготовления и способ хранения контрольных газовых смесей должны отвечать в первую очередь следующим требованиям:

а) значения концентрации газа должны быть известны с точностью, обеспечивающей правильность и надежность градуировки или поверки газоанализатора;

б) заданная величина концентрации газа, а также общий состав смеси должны быть постоянными во все время расходования приготовленной смеси;

в) количество смеси должно соответствовать расходу на один или несколько приборов с учетом проведения не менее 2—3 опытов.

Кроме того, к контрольным смесям, в зависимости от технической характеристики испытуемых приборов, предъявляются требования по постоянству температуры, давления и по допустимым пределам содержания неконтролируемых компонентов, примесей агрессивных газов, механических примесей, влаги и т. п.

Точность определения концентрации газа аналитическими методами зависит от диапазона измерений, свойств газов, условий анализа (простые или сложные смеси), а также от точности способа градуировки измерительной части прибора или установки.

Точность воспроизведения необходимого значения концентрации газа на газосмесительных установках зависит от диапазона измерений, свойств и степени чистоты исходных газов, условий приготовления газовых смесей, а также от точности способа аттестации измерительных частей установки. В настоящее время точность аналитических методов

определения концентрации газов и способов приготовления газовых смесей характеризуется данными, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Погрешность определения или воспроизведения концентрации газа в газовых смесях

Методы приготовления и аттестации газовых смесей	Относительная погрешность, %	
	диапазон средних концентраций	диапазон малых и микроконцентраций
Газовые смеси, аттестуемые аналитическими методами	1—2	2—5
Газосмесительные установки динамического типа	1—3	2—5
Газосмесительные установки статического типа	0,2—0,5	0,5—1

Преобладающее распростанение для автоматических газоанализаторов имеет методика приготовления газовых смесей примерного состава и аттестация их аналитическими методами. К достоинствам этой методики при баллонном способе хранения смесей относятся сравнительная простота приготовления газовых смесей (от двойных до многокомпонентных), возможность транспортировки готовой смеси к месту эксплуатации газоанализаторов и возможность приготовления значительного количества смеси. К недостаткам методики следует отнести большие затраты времени на производство анализа газовой смеси, ограниченную точность аналитических методов (как химических, так и физических) определения концентрации ряда газов, особенно в области малых и микроконцентраций, недопустимость приготовления смесей под давлением в области взрывоопасных концентраций и сложность приготовления смесей с одними и теми же номинальными значениями концентрации газа.

Газосмесительные установки динамического типа с использованием реометров в качестве расходомеров газа отличаются возможностью плавного изменения концентрации газа в широких пределах, возможностью приготовления смесей с малыми концентрациями и микроконцентрациями газа и более экономным расходованием исходных газов. В то же время при оценке динамических установок необходимо учитывать зависимость точности получения заданного значения концентрации от степени чистоты исходных газов и сложность приготовления многокомпонентных смесей.

Газосмесительные установки статического типа обладают наиболее высокой точностью воспроизведения значения концентраций газа и обеспечивают возможность приготовления смесей с одними и теми же номинальными значениями концентрации газа. К недостаткам статических установок относятся зависимость точности заданного значения концентрации от степени чистоты исходных газов и относительно ограниченное количество смеси, приготовляемой за один прием.

Какое место в общей системе поверки могут занимать три рассмотренные методики?

Методика приготовления газовых смесей примерного состава с последующей аттестацией аналитическими методами наиболее пригодна для градуировки и поверки промышленных автоматических газоанализаторов на малые, средние и высокие концентрации. Для развития и усовершенствования поверки по этой методике требуется разработка и освоение большого числа образцовых методов и приборов газового анализа, а также типового поверочного оборудования, которые долж-

ны позволить упорядочить и ускорить процесс приготовления аттестации газовых смесей.

Газосмесительные установки динамического типа следует применять прежде всего для градуировки и поверки промышленных газоанализаторов на малые и микроконцентрации. Динамические установки могут и должны быть усовершенствованы до уровня образцовых установок, для чего необходимо опробовать и исследовать самые различные принципы смешения газов, а именно: электролитические процессы, диффузию через мембрану, диффузию насыщенных паров, поршневой принцип смешения и другие.

Газосмесительные установки статического типа, позволяющие достигнуть наивысшей точности при смешении газов, очевидно, должны быть рекомендованы для поверки образцовых методов и приборов газового анализа. Для расширения возможности приготовления смесей из самых различных газов в статических установках необходимо переходить от принципа смешения с помощью мерных сосудов, заполняемых запирающей жидкостью, к принципу смешения на основе газового закона парциальных давлений.

Внедрение в практику поверки газосмесительных установок в сильной степени зависит от регулярного получения аттестованных чистых газов. Как за рубежом, так и в нашей стране выпускают чистые газы со степенью чистоты от 98—99% до 99,99%, а в некоторых случаях и выше. Однако номенклатура выпускаемых отечественными заводами чистых газов еще не очень широка, а степень чистоты во многих случаях недостаточна.

Здесь уместно подчеркнуть, что создание и усовершенствование газосмесительных установок всех типов не следует ставить в зависимость от организации производства чистых газов. При получении неаттестованных чистых газов необходимо приготовлять сначала на газосмесительных установках смеси с концентрациями в более узких пределах, при которых аналитические методы обеспечивают наибольшую точность. Если степень чистоты исходных газов по мере их расходования будет оставаться постоянной, то газосмесительные установки позволят приготовлять все последующие смеси без повторных анализов.

В связи с большой трудностью градуировочно-поверочных работ, особо следует рассмотреть вопрос о числе отметок шкалы газоанализаторов, на которых должна производиться поверка. Когда приборы вновь разрабатываемого типа подвергаются всесторонним испытаниям, то во время градуировки обычно стремятся установить зависимость показаний от концентрации газа по возможно большему числу отметок шкалы. Если принцип действия прибора предопределяет линейный характер шкалы и это подтверждается экспериментально на партии приборов, то в дальнейшем проведение градуировки и поверки может быть ограничено двумя — тремя отметками шкалы. При нелинейном характере шкалы вопрос о числе поверяемых отметок должен разрешаться в зависимости от того, с какой точностью может быть подобрана формула (уравнение), выражающая связь между показаниями прибора и концентрацией газа. На основании расчетных и опытных данных число поверяемых отметок следует сокращать до минимума, но, разумеется, без ущерба для качества прибора.

В связи с изложенным, следует поставить перед проектировщиками, конструкторами, технологами и исследователями задачу изыскания путей создания газоанализаторов с типовыми шкалами. В данном случае под термином «типовая шкала» имеется в виду шкала для одних

и тех же технических условий, а именно: принципа действия прибора, пределов измерения концентрации, рода газа и общего состава газовой смеси. Однако, с учетом того, что возможность построения типовой шкалы во многих случаях связана с немалыми трудностями и затратами, решение подобной задачи будет экономически оправдано, по-видимому, лишь для приборов, имеющих перспективу широкого использования в народном хозяйстве.

В некоторых частных случаях для градуировки и поверки автоматических газоанализаторов могут быть использованы естественные или получаемые при электрохимических и других процессах смеси газов с известным постоянным количественным составом. Примерами таких смесей могут служить: чистый атмосферный воздух (сухой), содержащий 20,95% кислорода и 0,93% аргона; смесь газов, получаемая при электролизе воды, с содержанием 66,67% водорода и 33,33% кислорода.

При постановке и проведении газоаналитических определений всегда необходимо учитывать те возможности в достижении наивысшей точности, какие имеют абсолютные и относительные измерения. Из величин, характеризующих состояние данного количества газа, мерой при определении концентрации в смеси могут служить: объем, давление, масса, плотность. При измерении объема газа должны быть известны (или быть постоянными в течение опыта) давление и температура. Подобное условие должно соблюдаться и при измерении давления газа. Измерение массы газа производится независимо от других параметров его состояния.

Таблица 2

Погрешность прямых измерений параметров газа

Измеряемая величина	Относительная погрешность, %
Объем	0,001
Давление	0,001
Масса	0,01
Плотность	0,01
Температура	0,01—0,001

На основании опубликованных данных по определению физических констант газов (атомный и молекулярный вес, молекулярные объемы, плотность) в табл. 2 приведена сравнительная оценка степени точности прямых измерений параметров газа.

Не предрешая в подробностях построения поверочной схемы для газоанализаторов, все же следует иметь в виду, что высшие звенья такой схемы (аналитические методы и приборы, газосмесительные установки или то и другое вместе) должны будут иметь связь с поверочными схемами для приборов, измеряющих объем, давление, массу.

Разработку образцового оборудования для поверки газоаналитических приборов и составление соответствующих методических указаний, инструкций, поверочных схем и т. п., необходимо проводить совместными усилиями метрологических институтов и заинтересованных организаций, накопивших большой опыт по методике градуировки и ведомственной поверки в данной области приборостроения.

Э. М. МАЛКОВА, В. А. АЛЕКСАНДРОВ

Свердловский филиал научно-исследовательского
института метрологии (ВНИИМ)

ОБРАЗЦОВАЯ ГАЗОСМЕСИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ДОЗИРОВАНИЯ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КИСЛОРОДА И СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА

Свердловским филиалом Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии создана и исследована динамическая газосмесительная установка для дозирования малых концентраций кислорода, сернистого ангидрида и окислов азота.

Газосмесительная установка предназначена для получения динамическим путем контрольных газовых смесей точного состава, служащих для поверки и градуировки газоаналитических приборов. Метод приготовления смесей заключается в смешении определенных объемов нескольких газов или газовых смесей, расход которых измеряется по ходу газового потока с помощью реометров с заранее отградуированными сменными капиллярами.

Основными элементами образцовой газосмесительной установки (рис. 1) являются два симметрично установленные реометра, состоящие из дифманометров *4* и сменных капилляров *3*. Газ из реометров поступает в газосмесительный сосуд *1*. До поступления в реометры газ, подаваемый из баллона, проходит через стеклянные змеевики *7*, где он принимает температуру термостата *6*, в котором помещены все указанные части установки.

Водяной термостат представляет собой латунный сосуд со съемной крышкой. Пространство между двойными стенками термостата заполнено асбестом. Передние стенки термостата выполнены из органического стекла, что обеспечивает удобство отсчета по шкале реометра. Термостат снабжен электрическим нагревателем, обеспечивающим нагрев воды в нем на 8—10° С. Для охлаждения служат латунные змеевики. Вода в термостате перемешивается электромешалкой. Регулирование температуры производится с помощью контактного термометра *2* и электронного терморегулятора. Термостат обеспечивает постоянство температуры в пределах $\pm 0{,}1°$ С.

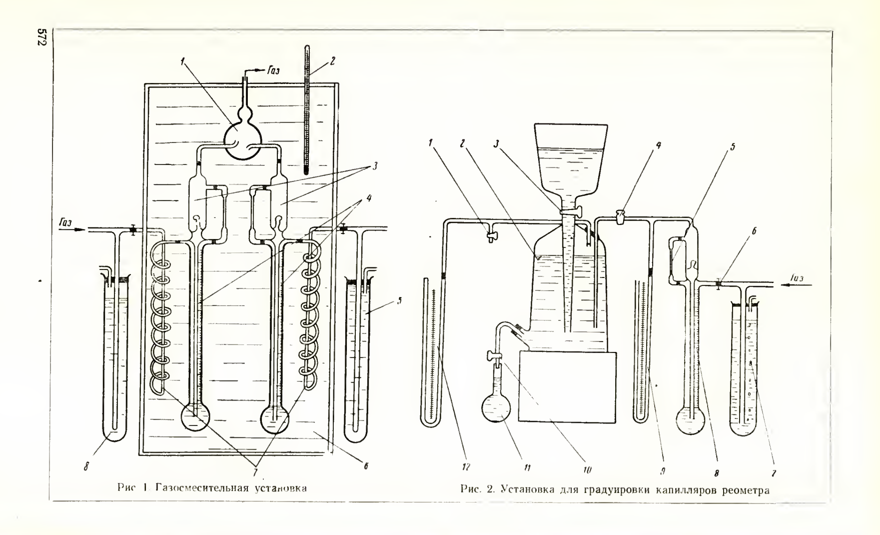


Рис 1. Газосмесительная установка

Рис. 2. Установка для градуировки капилляров реометра

Вне термостата к змеевикам присоединены маностаты *5, 8.* Все части установки соединены между собой встык небольшими отрезками каучуковых трубок. Для уменьшения погрешности отсчета шкала нанесена непосредственно на реометре.

Установка снабжена набором капилляров, которые позволяют изменять концентрацию дозируемого компонента в широких пределах. Каждый капилляр должен быть предварительно проградуирован. Градуировка капилляров производится на установке, представленной на рис. 2.

Газометр *2* заполняют водой через воронку при открытом кране *3.* Газ, находящийся в газометре, выходит через кран *1.* Заполнив газометр водой, закрывают краны *1* и *3,* а кран *4* переводят на соединение газометра с водяным манометром *9.* Газ из баллона через маностат *7* поступает в змеевик, находящийся в термостате, а затем в реометр *8.* Из реометра газ, через градуируемый капилляр *5,* проходит в газометр, вытесняя из него воду через открытый кран *10.* Регулируя поступление газа в реометр зажимом *6* и уровнем воды в маностате, устанавливают уровень воды в манометре *9* на нуле.

Давление газа в газометре фиксируется водяным манометром *12* и учитывается при расчетах.

Измерения начинают при установившейся постоянной скорости вытекания воды (при этом уровни жидкости в манометре *9* и в реометре не должны изменяться). Под кран *10* подставляют мерную колбу *11* и одновременно включают секундомер. Когда колба наполнится до метки, секундомер останавливают и записывают время. При градуировке капилляров диаметром от 0,3 *мм* и более рекомендуется пользоваться мерными колбами емкостью 1000—2000 *мл.* При градуировке капилляров диаметром менее 0,3 *мм* целесообразно пользоваться колбами емкостью 100—250 *мл.*

Измерив объем газа (по количеству вылившейся воды) и время, за которое он протекает, определяют объем газа, прошедший за одну минуту, т. е. расход газа в *мл/мин.* Зависимость расхода газа от высоты столба жидкости в реометре определяется в 7—8 точках. По результатам измерения строят градуированный график.

При дозировании кислорода реометр заполняют дистиллированной водой, подкисленной кислотой и подкрашенной метилоранжем. При дозировании сернистого ангидрида реометр заполняют трансформаторным маслом или другой жидкостью, не поглощающей сернистый ангидрид (H_2SO_4, керосин и др.). В качестве запирающей жидкости при дозировании окислов азота может быть рекомендован насыщенный раствор азотнокислого натрия.

Погрешность газосмесительной установки определяется в основном погрешностями градуировки капилляров, которые можно разделить на систематические и случайные. К систематическим погрешностям относятся: погрешность калибровки мерной колбы, погрешность секундомера, погрешность нанесения шкалы на реометр. К случайным погрешностям относятся ошибки при отсчете времени по секундомеру и высоты столба жидкости по шкале реометра. Все погрешности, которые нам не удалось исключить, рассматривались как случайные погрешности. С нашей точки зрения, для оценки погрешности градуировки наиболее показательной является относительная погрешность, дающая возможность оценить погрешность в процентах к измеряемой величине.

На основании математической обработки результатов градуировки капилляров установлено, что величина относительной квадратичной

погрешности при градуировке капилляров составляет 0,9%. Тогда соответствующая погрешность метода смешения с помощью двух реометров составит 1,3%.

Образцовая газосмесительная установка была испытана при приготовлении газовых смесей, содержащих небольшие количества кислорода, сернистого ангидрида и двуокиси азота. Газовые смеси, содержащие небольшие количества агрессивных газов, готовились в стальных баллонах под давлением. Баллоны предварительно дважды покрывались изнутри бакелитовым лаком. Установлено, что содержание сернистого ангидрида и двуокиси азота в газовых смесях со временем немного убывает, но в течение 1—3 дней остается практически постоянным.

Для определения малых концентраций кислорода в газовых смесях (от 0,001 до 0,1%) рекомендуется фотоколориметрический метод анализа, основанный на окислении одновалентной меди в двухвалентную кислородом, присутствующим в анализируемом газе. Относительная погрешность метода при содержании кислорода в смеси 0,1% равна ~0,5%; при содержании кислорода 0,01% относительная арифметическая погрешность не превышает 2%.

Для определения малых концентраций сернистого ангидрида (от 0,05 до 0,5 *мг/л*) рекомендуется фотоколориметрический метод анализа, основанный на образовании фиолетовой окраски при взаимодействии сернистого ангидрида с фуксинформальдегидным раствором. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию сернистого ангидрида в пробе. Воспроизводимость фотоколориметрического метода определения сернистого ангидрида зависит от ряда факторов: от количества приливаемого формалина, от времени колориметрирования, от содержания сернистого ангидрида в пробе. Учтя влияние всех этих факторов, можно добиться хорошей воспроизводимости результатов. При содержании в смеси сернистого ангидрида 0,5 *мг/л* относительная арифметическая погрешность метода оценена равной ~1%. При уменьшении содержания сернистого ангидрида до 0,05 *мг/л* погрешность определения возрастает до 3% (отн.).

Эти методы были использованы для оценки погрешности газосмесительной установки при дозировании малых концентраций кислорода и сернистого ангидрида. На основании большого числа экспериментов установлено, что при дозировании кислорода в количествах от 0,03 до 1% погрешность установки не превышает 2% (отн.). Погрешность установки при дозировании 0,03—10 *мг/л* сернистого ангидрида также не превышает 2% отн.

В указанные значения погрешности входит и погрешность самого метода определения кислорода и сернистого ангидрида. Как видно из приведенных результатов, погрешность установки и погрешность методов, с помощью которых она оценивается, соизмеримы.

Преимуществом рекомендуемой газосмесительной установки является возможность составления газовых смесей в широком диапазоне концентрации, которыми можно пользоваться для поверки газоанализаторов без последующего химического анализа. Динамическая газосмесительная установка может быть рекомендована в качестве образцовой для дозирования малых концентраций кислорода, сернистого ангидрида и окислов азота, так как погрешность промышленных газоанализаторов для таких концентраций составляет не менее 10%.

И. А. КЛЕВАНСКИЙ

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ПРОМЫШЛЕННОМУ ГАЗОВОМУ АВТОМАТИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

В современных производствах получения и переработки газов для управления или наладки различных процессов необходимо производить анализы состава газов во многих местах, исчисляемых иногда десятками точек. Применяемые лабораторные методы анализа требуют большого числа лаборантов и не всегда отвечают требованиям технологии вследствие большой периодичности получения результатов.

Установка автоматических газоанализаторов во всех местах, где требуются анализы, неприемлема из-за сложности и дороговизны установки и приборов и их обслуживания. Установка газоанализаторов с переключением нескольких точек отбора на один приемник также не всегда приемлема из-за больших запаздываний в показаниях приборов и потерь продукта на продувки.

Желательна установка приемников газоанализаторов во все точки непосредственно в потоке с передачей показаний на один прибор, однако существующие конструкции не отвечают поставленной задаче.

Максимальная простота конструкции, надежность, способность выдерживать длительную непрерывную эксплуатацию в тяжелых производственных условиях — вот основные требования, предъявляемые к газоанализаторам, как и вообще ко всем эксплуатационным приборам.

Необходимым условием является обеспечение пожаровзрывобезопасности газоанализаторов без значительного усложнения их конструкции.

Желательно, чтобы приемники газоанализаторов имели также и пневматический выход для работы с агрегатной унифицированной системой (АУС), так как эта система автоматики наиболее подходит для большого количества производств по условиям пожаровзрывобезопасности.

Рекомендуемый вынос приемников в специальные, так называемые газомерные помещения, не всегда целесообразен, так как из-за удаленности мест отбора проб образуются значительные запаздывачия показаний газоанализаторов.

Как уже указывалось наиболее приемлемыми (с точки зрения автоматизации производственных процессов) явились бы приемники, устанавливаемые непосредственно в потоке газа или хотя бы в непосредственной близости от места измерения.

В связи с неуклонным ростом уровня автоматизации производственных процессов возникает потребность не только в надежных автоматических показывающих или самопишущих газоанализаторах, но и в приборах, способных обеспечить автоматическое регулирование процессов по результатам газового анализа. Это повышает требования к точности и надежности работы автоматических газоанализаторов.

Всякого рода «случайные» или «нехарактерные» отклонения показаний, свойственные газоанализаторам, недопустимы при автоматическом регулировании, так как могут вызвать ложные команды регуляторов и привести к расстройству процесса.

Для регулирования процесса по результатам газового анализа необходимо обеспечить непрерывность показаний газоанализаторов. При неизбежности (по принципу действия) периодичности анализов, необходимо снабжать газоанализаторы запоминающими устройствами, которые сохранили бы показания в период между анализами.

Номенклатура газоанализаторов, необходимая промышленности, непрерывно растет. Наряду с необходимостью определения больших содержаний отдельных компонентов газа в многокомпонентных смесях все больше требуются газоанализаторы для определения малых содержаний газа, наличия примесей в чистых газах, т. е. микроанализаторы непрерывного действия. Нередко необходимо непрерывно следить за чистотой газа, определяя содержание примесей в чистых газах порядка от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-9}$ долей. К таким газоанализаторам относятся, например, газоанализаторы для определения малых содержаний окиси углерода или двуокиси углерода в азотоводородной смеси, азота или кислорода в водороде, водорода в гелии, кислорода в азоте и другие.

Можно назвать также часть приборов, необходимых для автоматизации технологических процессов производства искусственных волокон. К таковым относятся:

1) прибор для определения и регулирования содержания паров сероуглерода в паровоздушной смеси. Пределы измерения 0—12,5 *г/м³*;

2) прибор для определения содержания сероводорода в паровоздушной смеси. Пределы измерений 0—0,02 *г/м³*;

3) прибор для определения следов сероуглерода в отработанной паровоздушной смеси. Пределы измерений 0—0,02 *г/м³*;

4) прибор для определения содержания сероуглерода в воздухе производственных помещений. Пределы измерений 0—0,02 *мг/л*;

5) прибор для определения содержания ацетона в воздухе производственных помещений. Пределы измерений 0—0,5 *мг/л*;

6) прибор для определения содержания аммиака в воздухе производственных помещений. Пределы измерений 0—0,003%;

7) прибор для определения и регулирования содержания ацетона в газовоздушной смеси. Пределы измерений 0—60 *мг/л*.

Очень важной является комплектация серийно выпускаемых газоанализаторов всеми необходимыми вспомогательными устройствами.

А. П. ПИСЦОВ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
медицинских инструментов и оборудования

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ В МЕДИЦИНЕ

Газовый анализ, широко применяемый в медицинской практике для количественного определения углекислого газа, кислорода и азота, базируется преимущественно на химических методах, возможности которых ограничены.

При помощи автоматических газоанализаторов, основанных на физических принципах, можно решить в медицине ряд новых проблем.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО И ГАЗОВОГО ОБМЕНА ЧЕЛОВЕКА, Т. Е. КОЛИЧЕСТВА ЭНЕРГИИ, ЗАТРАЧИВАЕМОЙ ИМ ПРИ ПОЛНОМ ПОКОЕ И РАБОТЕ

Знание основного обмена необходимо для точного определения состояния организма — отклонение обмена от нормы зачастую является наиболее ранним симптомом опасных заболеваний. Определение основного обмена производится преимущественно на химических приборах объемного типа путем подсчета потребленного человеком кислорода и выделенной им углекислоты за установленный промежуток времени. Эти приборы фиксируют только потребление кислорода; применение их для определения обмена при значительной физической нагрузке, а также в условиях реальной производственной обстановки крайне затруднительно.

В отличие от них, прибор, построенный на физических принципах анализа газа, позволил бы учитывать не только потребление кислорода, но и выделение углекислого газа; габариты прибора уменьшились бы, его можно было бы применять в самых различных условиях жизни и деятельности человека.

37 Заказ 235

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ ЛЕГКИХ

У здорового человека насыщение крови кислородом и вымывание растворенного в ней углекислого газа происходит равномерно по всей поверхности легких. Ряд заболеваний приводит к тому, что часть поверхности легких перестает участвовать в этом процессе — и происходит так называемая неравномерная легочная вентиляция. Она может быть установлена по кривой изменения концентрации азота в выдыхаемом воздухе за один цикл выдоха.

Такая кривая может быть записана быстродействущим газоанализатором, определяющим концентрацию азота.

Ряд диагнозов относительно неравномерности вентиляции легких и смешиваемости газов в них можно сделать по форме кривой, характеризующей изменение содержания углекислого газа в выдыхаемом воздухе за один цикл дыхания. Плавное нарастание концентрации CO_2, характерное для человека со здоровыми легкими, заменяется более быстрым и неравномерным увеличением его содержания при изменении легочных функций.

По этой же кривой можно судить о мертвом пространстве дыхательных путей человека при каждом цикле дыхания.

Запись такой кривой может быть осуществлена быстродействующим газоанализатором на CO_2.

Ряд заболеваний (силикоз, эмфизема и др) характеризуется потерей эластичности легких, что увеличивает объем воздуха, остающийся в легких после каждого выдоха — так называемая функциональная остаточная емкость. Непосредственно измерить ее невозможно, а определение ее необходимо для ранней диагностики этих заболеваний. Функциональная остаточная емкость определяется методом разжижения воздушногелиевой смеси воздухом, оставшимся в легких после выдоха. Если известны первоначальный объем смеси и концентрации гелия до и после смешения, то функциональная остаточная емкость легко подсчитывается, исходя из неизменности количества гелия в системе. Содержание гелия может быть легко определено газоанализатором, основанным на методе теплопроводности.

КОНТРОЛЬ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ИСКУССТВЕННОГО ДЫХАНИЯ

При операциях, связанных со вскрытием грудной клетки, и операциях с применением релаксатов, т. е. веществ, обездвиживающих мышцы, человек теряет возможность самостоятельно дышать. Необходимый для дыхания кислород подается оперируемому вместе с наркозной смесью аппаратом искусственного дыхания.

Функция механической части дыхания (расширение и сужение грудной клетки) исполняется аппаратом искусственного дыхания.

Адекватная легочная вентиляция характеризуется определенным содержанием CO_2 в выдыхаемом воздухе. Отклонение концентрации CO_2 от нормы говорит об избыточной или недостаточной вентиляции Установку и регулирование объема легочной вентиляции можно осуществлять по этому параметру, для чего также необходим быстродействующий надежный газоанализатор на CO_2.

Особенно необходим контроль и регулирование легочной вентиляции в послеоперационный период, когда по ряду причин у оперированных дыхание восстанавливается не сразу и им долгое время приходится пользоваться аппаратами искусственного дыхания.

Аналогичные задачи возникают на респираторных центрах по лечению полиомиелита, где больные с параличами дыхания дышат при помощи аппаратов искусственного дыхания иногда месяцами.

Непрерывное определение CO_2 в выдыхаемом воздухе и регулирование легочной вентиляции является также необходимым условием успешного оживления организма после клинической смерти при отравлениях, поражениях электрическим током и др.

КОНТРОЛЬ И РЕГУЛИРОВАНИЕ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НАРКОЗНЫХ СМЕСЕЙ

Современные наркозные аппараты позволяют вести наркоз на смеси паров и газов, таких, как эфир, трилен, флюотен, закись азота и циклопропан. Дозировка наркотиков осуществляется механическим способом, однако, приборов, позволяющих проанализировать уже готовую наркозную смесь, в нашем распоряжении не имеется. Газоанализаторы, позволяющие определить концентрацию указанных компонентов, могли бы быть включены в систему автоматического регулирования глубины наркоза, поскольку между содержанием наркотиков в выдыхаемом воздухе и содержанием их в крови оперируемого имеется определенная зависимость. Глубина же наркоза, в свою очередь, зависит от содержания наркотиков в крови.

СИГНАЛИЗАЦИЯ О ВЗРЫВООПАСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАРКОТИКОВ В ОПЕРАЦИОННЫХ

Ряд наркотиков — эфир, циклопропан, образуют с воздухом взрывчатые смеси. Опасность взрыва увеличивается благодаря избытку кислорода в воздухе операционных. При отсутствии хорошо налаженной приточно-вытяжной вентиляции, сигнализаторы взрывоопасных концентраций наркотиков являются необходимым оборудованием операционных.

Для решения перечисленных выше проблем необходимы газоанализаторы, которые будут употребляться самостоятельно или включаться в состав других приборов и аппаратов.

Рассмотрение газоанализаторов, выпускаемых отечественной промышленностью аналитического приборостроения, показывает, что многие приборы — такие, как ОА 2209 ГИП-5, МГК-2, МГК-4, МК-59, МН 5112, ТП 1116, могут стать исходными для создания специальных медицинских газоанализаторов.

Медико-технические требования к физическим газоанализаторам варьируются в зависимости от области их применения, но основными из них можно считать: повышенную точность, минимальные инерционность и расход газа, снижение веса и габаритов прибора.

Крайне необходимы следующие приборы:

1) оптико-акустический газоанализатор на CO_2 в выдыхаемом воздухе с пределами измерения 0—10% CO_2, с основной погрешностью не более 1—1,5% и постоянной времени 0,1 *сек*;

2) спектральный газоанализатор для определения концентрации азота с пределами измерения 0—100%, с основной погрешностью 3—5% и постоянной времени порядка 0,1—0,2 *сек*;

3) газоанализатор с основной погрешностью 3—4% для анализа многокомпонентных наркозных смесей, содержащих: кислорода до 97%, углекислого газа до 10%, азота до 80%, паров эфира до 20%,

циклопропана до 12%, закиси азота до 90%, флюстена до 30%, паров трилена до 3%;

4) сигнализатор взрывоопасных концентраций таких наркотиков, как эфир, циклопропан;

5) термокондуктометрический газоанализатор для определения гелия в пределах 0—3% в среде азота, кислорода и углекислого газа с основной погрешностью 1—1,5%, с возможным измерением CO_2 в пределах 0—10% в кислороде и азоте с основной погрешностью 1—2%;

6) магнитный газоанализатор для определения концентрации кислорода в пределах 15—21% и 95—100% в азоте и углекислом газе с основной погрешностью 2—2,5% и постоянной времени около 10 *сек*.

Учитывая то огромное значение, которое придается улучшению медицинского обслуживания населения, необходимо включить в планы ведущих организаций аналитического приборостроения разработку перечисленных газоанализаторов.

Н. М. АЛЬБИЦКИЙ, А. И. ЛЕСОХИН

Государственный институт прикладной химии (ГИПХ)

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ

Разработка и применение газоанализаторов в условиях ГИПХ ведутся по двум направлениям.

Первое направление — это использование газоанализаторов, выпускаемых промышленностью для контроля состава технологических газов. Однако, как правило, применение этих газоанализаторов сильно затрудняется чрезвычайно большой агрессивностью, иногда токсичностью и пожаровзрывоопасностью многих газов, применяемых в химических производствах. В связи с этим основные работы производились с целью обеспечения возможности применения типовых приборов в специальных условиях. В большинстве случаев это сводилось к подбору и замене материалов деталей и узлов, соприкасающихся с измеряемой средой, повышению надежности работы отдельных узлов прибора, улучшению взрыво- и пожарозащищенности. Эти работы, как правило, проводились совместно с той организацией, которая разрабатывала базовый прибор.

Так, в результате совместной работы с ОКБ автоматики Государственного комитета Совета Министров по химии разрабатываются и испытываются на опытном производстве ГИПХ приборы типа МГК-2, ГИП-6, ГИП-8 для анализа содержания примесей O_2, CO и CO_2 в различных газах. С СКБ аналитического приборостроения АН СССР ведутся совместные работы по применению приборов, основанных на поглощении инфракрасного и ультрафиолетового излучения.

Приборы типа ГИП, выпускаемые ОКБА в общепромышленном исполнении и по специальным заказам ГИПХ, благодаря своей надежности, находят все большее применение для автоматического контроля технологических процессов.

Общим недостатком ряда приборов газового анализа, разработанных ОКБА, СКБ аналитического приборостроения и др. является, по нашему мнению, выполнение приемника и измерительного прибора в одном блоке. Это затрудняет использование таких приборов во взрывоопасных помещениях и при анализе высокотоксичных газов, так как

подвод контролируемого газа к прибору, установленному в коридоре управления, запрещен по санитарным нормам, а установка прибора в технологическом помещении требует большого объема дополнительных работ.

Второе направление — это разработка новых и использование серийно выпускаемых приборов для определения и сигнализации наличия предельно допустимых концентраций высокотоксичных газов в воздухе. Условия применения этих приборов отличаются большим многообразием, начиная от анализа воздуха производственных помещений, где при нормальной работе обслуживающий персонал отсутствует, но требуется периодический осмотр или ремонт оборудования, и кончая анализом воздуха районов, лежащих в радиусе нескольких сот метров от источника загазованности. При этом концентрация исследуемого газа может как возрастать до предельно допустимого значения, так и уменьшаться до нуля.

Основными требованиями, предъявляемыми к такого рода приборам, являются: высокая чувствительность (до 10^{-6}—10^{-5} *мг/л*); надежность в работе; способность длительное время работать без дополнительной настройки и наладки; компактность и достаточно большая дистанционность контроля и управления прибором.

Исходя из свойств определяемых газов и требований, предъявляемых к приборам, проверялись и проходят проверку фотокалориметрические и термохимические газоанализаторы, а также газоанализаторы основанные на использовании термоионной эмиссии.

В качестве приборов, использующих термоионную эмиссию, были испытаны: галоидный течеискатель ГТИ-2, выпускаемый промышленностью, и сигнализатор токсических концентраций типа СТК (разработка ГИПХ). Принцип действия приборов основан на измерении ионного тока между раскаленным анодом и катодом. Величина тока зависит от концентрации содержания галоидосодержащих газов или паров в анализируемом воздухе, пропускаемом между электродами.

В результате лабораторных и промышленных испытаний выяснилось, что чувствительность этих приборов сильно зависит от состава платины (наличия в ней примесей), идущей на изготовление анода, температуры нагрева анода и скорости прососа контролируемого газа через приемник. Чувствительность приемника СТК при температуре анода 900—1100° С и расходе газа 4—6 *л/ч* достигала 10^{-3} *мг/л*. Чувствительность прибора ГТИ-2 по этому же газу составила 10^{-1}—10^{-2} *мг/л*, т. е. на один — два порядка меньше.

Малая чувствительность приборов, возможность ее потери при больших концентрациях галоидосодержащих газов и относительно малый срок службы чувствительного элемента приемника привели к тому, что газоанализаторы, основанные на термоионной эмиссии, не нашли широкого применения в производствах ГИПХ. Однако один из образцов этого прибора, разработанного в ГИПХ, используется для периодического контроля воздуха.

Из газоанализаторов фотокалориметрического типа были испытаны приборы типа ФК-0001 (ГСП-1) (разработка СКБ аналитического приборостроения АН СССР) и ГСП-2 (разработка ОКБ завода «Киевприбор») для определения различных газов в воздухе, ФЭАВ-IV (разработка Института гигиены труда и профессиональных заболеваний) для определения мышьяковистого водорода и ФКГ-2 (разработка ОКБА) для определения H_2S.

В результате испытаний выяснилось, что только приборы типа ГСП-1 и ГСП-2 отвечают всем основным требованиям, предъявляемым

к приборам-сигнализаторам наличия микроколичеств технологических газов в воздухе. Прибор типа ГСП проходит предварительные опытно-промышленные испытания и рекомендуется в качестве основного прибора для автоматической сигнализации малых концентраций различных газов и паров в воздухе производственных помещений.

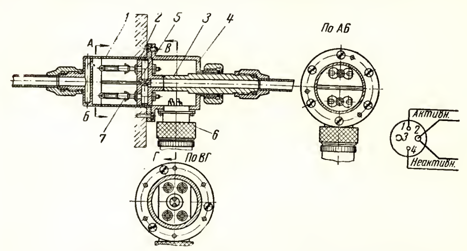


Рис. 1. Общий вид приемника электронного сигнализатора утечки ЭСУ-50

1 — корпус; 2 — основание; 3 — штуцер; 4 — кожух; 5 — перегородка; 6 — штепсельный разъем; 7 — стойка с полупроводниковым сопротивлением

Для сигнализации наличия утечки высокотоксичного газа из арматуры и аппаратуры в ГИПХ был разработан прибор, основанный на термохимическом эффекте, возникающем при реакции между исследуемым газом и специальным веществом (50-точечный электронный сигнализатор утечки ЭСУ-50).

Приемник прибора (рис. 1), работающий в диапазоне температур от —40 до +50° С, содержит два термочувствительных элемента, на один из которых наносится вещество, вступающее в реакцию с анализируемой примесью. Второй играет роль компенсирующего элемента. В качестве термочувствительного элемента используются полупроводниковые термосопротивления типа ММТ-4, которые являются двумя плечами измерительного моста. Два других плеча моста находятся в измерительном приборе и являются общими для 50 приемников. Измерительный прибор включает в себя: блок питания приемников с напряжением переменного тока 1,5 *в* частотой 500 *гц*; избирательный усилитель, настроенный на частоту питания; коммутатор, построенный на шаговом искателе типа ШИ-25/8, работающем в режиме принудительного запуска; сигнальные и вспомогательные реле типа РКМ и РП-4, а также панель управления и сигнализации.

Схема прибора (рис. 2), путем соответствующего включения разделительных диодов типа Д-102А, позволяет подсоединять (без потери чувствительности) параллельно друг другу до 50 приемников (схема совмещенных мостов). Сигнал с любого приемника приходит на устройство, состоящее из усилителя и реле *Ц*. Последнее срабатывает, включая реле $Ш_1$ . . . $Ш_9$, закорачивающее своими нормально замкнутыми контактами ламели соответствующего поля шагового искателя с подключенными к ним средними точками приемников. В результате приемники оказываются отсоединенными друг от друга. Одновременно

реле *П* производит переключение усилителя с реле *Ц* на избирательные реле $И_1$, $И_2$ и включает коммутатор. Коммутатор отыскивает сигнализирующий приемник, включает сигнальное реле *С* и, сделав полный оборот, останавливается. Таким образом, осуществляется повторение сигнала, что устраняет возможность ложного срабатывания сигнальной системы, и значительно увеличивается время эксплуатации шагового искателя.

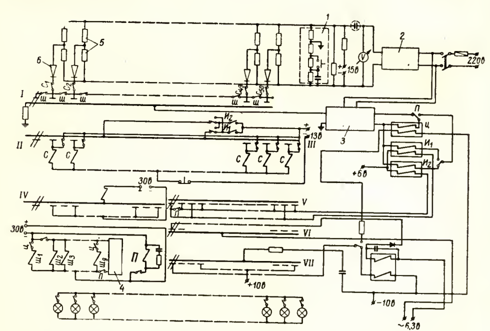


Рис. 2. Принципиальная схема электронного сигнализатора утечки ЭСУ-50

1 — общие плечи мостов; *2* — генератор 500 *гц*, 1,5 *в*; *3* — избирательиый усилитель; *4* — пульс — пара движеиия шагового искателя; *5* — термочувствительные элементы прнемииков; *6* — разделительные диоды; I, II, ... VII — поля шагового нскателя; Ц — поляризоваиные реле типа РП-4; $И_1$, $И_2$ — нзбирательные реле; $С_1$, $С_2$ . . . $С_{50}$ — снгнальные реле; $Ш_1$ . . . Ш — электромагиитые реле; П — реле

Практически ЭСУ-50 может быть использован для многоточечной сигнализации в тех случаях, когда сигналом является увеличение или уменьшение омического сопротивления. Время полного обхода всех контролируемых точек составляет 15 *сек*.

Приемники устанавливаются непосредственно в местах, где вероятны утечки продукта. Расстояние от них до измерительного прибора может составлять до 250 *м*. Для правильной работы сигнализатора необходим принудительный просос воздуха через приемник со скоростью 20 *л/ч*. Минимальная концентрация продукта, проходящего через приемники и вызывающая надежное срабатывание прибора, составляет 10—12 *мг/л*. Выходным сигналом прибора служит замыкание контактов.

Показывающий прибор, включающий в себя блок усилителя, блок реле и сигнальный блок, помещается в коридоре управления. При необходимости сигнальный блок может быть вынесен и установлен в другом месте.

В. Л. ИОХИМОВИЧ

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АВТОМАТИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ НА МАРТЕНОВСКИХ ПЕЧАХ

До 1950 г. использование автоматических газоанализаторов в мартеновском производстве было весьма ограниченным. Анализ газового топлива и продуктов горения осуществлялся, главным образом, различными химическими методами.

Задачи непрерывного контроля и регулирования состава газовой фазы в рабочем пространстве печи вызвали необходимость применения автоматических газоанализаторов. На первых порах такими газоанализаторами были приборы типа ГЭД-49, предназначенные только для измерения содержания CO_2 и $CO + H_2$ в газах.

Как известно, при меняющемся составе топлива, а также при наличии в газах $CO + H_2$, нет прямой зависимости между коэффициентом избытка воздуха и содержанием CO_2 в газах. Кроме того, изменение содержания CO_2 может быть вызвано не только условиями горения топлива, но и реакциями разложения материалов, подаваемых в рабочее пространство печи, — известняка, доломита и т. п. В этом случае высокое содержание CO_2 может быть и при малом и при большом избытке воздуха.

Таким образом, настройка режима горения по содержанию CO_2 в газах, а также по продуктам неполного сгорания не может быть точной.

Несравненно более правильным является контроль режима горения по содержанию избыточного кислорода в продуктах горения, так как между коэффициентом избытка воздуха и количеством свободного кислорода в газах существует прямая зависимость. Изменение содержания избыточного кислорода свидетельствует о суммарном эффекте горения топлива и горения выделяющейся из металла окиси углерода, что увеличивает целесообразность управления режимом горения путем подачи окислителя (воздуха или технического кислорода) в зависимости от содержания избыточного кислорода в продуктах горения мартеновских печей.

Не умаляя значения определения содержания $CO + H_2$ и CO_2 в газах, для мартеновского производства первоочередным следует признать определение избыточного содержания O_2 в газах.

При полном сгорании и отсутствии реакций разложения связь между процентным содержанием $O_{2изб}$ и CO_2 в продуктах горения выражается уравнением

$$O_2 = [21 - (1 + \beta) CO_2]\,\%,$$

где β — углекислотная характеристика топлива.

Первым автоматическим газоанализатором для определения содержания свободного кислорода в продуктах горения мартеновских печей был термомагнитный газоанализатор МГК-158, разработанный Центральной лабораторией автоматики (ЦЛА) треста «Энергочермет». Для применения на мартеновских печах газоанализатор МГК-158 комплектовался обычно вторичным прибором — электронным потенциометром ЭПГ-210 со шкалой 0—10% O_2.

Отбор продуктов горения осуществлялся при помощи водоохлаждаемых фурм и гидрокомпрессоров, позволяющих поддерживать давление в линии на участке от гидрокомпрессора до газоанализатора.

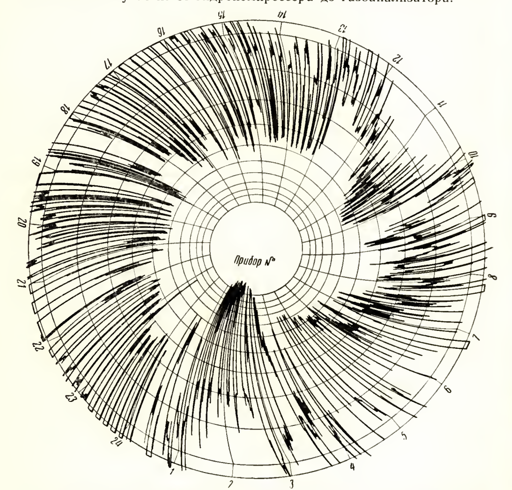


Рис. 1. Диаграмма автоматической записи содержания кислорода в продуктах горения мазутной мартеновской печи

На рис. 1 приведена диаграмма автоматической записи содержания кислорода в продуктах горения по ходу плавок мазутной мартеновской печи (площадки в конце шкалы соответствуют периоду пропуска воздуха через данный вертикальный канал печи). Как видно, содержание кислорода колеблется по ходу плавок в широких пределах.

Среднее содержание кислорода на различных стадиях плавки, определенное по большому числу плавок, представлено на рис. 2, из которого видно, что содержание кислорода на всех стадиях далеко от оптимального (2—3%). Это показывает, что даже при наличии регулятора соотношения «топливо-воздух» и при самом внимательном отношении к настройке режима горения топлива обслуживающий персонал не успевает корректировать подачу регенераторного воздуха или топ-

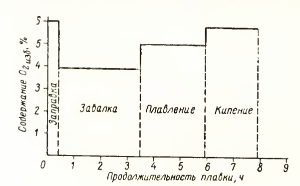


Рис. 2. Среднее содержание кислорода в продуктах горения 90-тонной мазутной мартеновской печи на различных стадиях плавки

лива. Особенно сильно колеблется содержание избыточного кислорода в продуктах горения на тех плавках, на которых не поддерживалось средствами автоматики положительное давление в рабочем пространстве печи. В этом случае изменение величины подсасываемого воздуха вызывало значительное изменение общего содержания свободного кислорода в продуктах горения.

В связи с изложенным возникла задача обеспечения систематической работы автоматических регуляторов давления в рабочем пространстве печи и введения в схемы регулирования автоматического корректирования подачи регенераторного воздуха или топлива по содержанию избыточного кислорода в продуктах горения.

Эксплуатация автоматических газоанализаторов МГК-158 подтвердила, что наиболее уязвимым элементом установки является узел отбора и очистки газа. Несовершенство очистки продуктов горения, несущих с собой и большое количество плавильной пыли, вызывало засорение газоподводящих линий и отключение газоанализатора. Были выявлены также недостатки приемника газоанализатора — малая чувствительность (1 *мв* на 1% O_2) и большое запаздывание реагирования на изменение содержания кислорода. Эти недостатки заставили Центральную лабораторию автоматики вести разработку более совершенного газоанализатора, результатом чего явилось создание новой модификации прибора типа МГК-348*.

---

* Принцип действия приборов МГК-158 и МГК-348 см. в статье Д. М. Шейнина, Б. Б. Ершова и М. К. Ярмак в настоящем сборнике.

Главными преимуществами газоанализатора МГК-348 по сравнению с МГК-158 являются:

1) повышенная чувствительность — изменение содержания кислорода в газах на 1% вызывает изменение напряжения разбаланса в 15 *мв* (вследствие увеличения напряженности магнитного поля за счет уменьшения зазора между наконечниками магнита);

2) меньшее запаздывание показаний за счет ввода чувствительных элементов непосредственно в газовый поток;

3) улучшенное термостатирование;

4) питание прибора переменным током, в связи с чем отпала необходимость наличия специального блока источника питания.

В комплект газоанализатора МГК-348 введены газоотборные и очистные устройства, включающие, как и в МГК-158, гидрокомпрессор, но несколько лучшей конструкции.

Опыт применения прибора МГК-348 как на мазутных, так и на газовых мартеновских печах показал, что при всей надежности и точности измерительной части комплекта газоотборные и очистные устройства, так же как и в приборе МГК-158, еще не обеспечивают бесперебойной работы газоанализатора. Засорение газопроводящих линий плавильной пылью вызывает частые отключения прибора для продувки, а в ряде случаев — для разборки и прочистки линии. При использовании кислорода для интенсификации плавки и особенно для продувки металла засорение линий наступило в первые же часы работы газоанализатора.

В дальнейшем организациями ЦПКБ треста «Энергочермет» и «Уралметаллургавтоматика» были разработаны новые методы и схемы отбора и очистки газа, включающие паровые эжекторы, коагуляторы и т. д., позволившие вполне успешно применить газоанализаторы МГК-348 на нескольких газовых мартеновских печах заводов им. Дзержинского, «Запорожсталь» и Нижне-Тагильского металлургического комбината. Подобные методы очистки внедряются и на некоторых мазутных мартеновских печах.

Накопленный опыт включения магнитных газоанализаторов МГК-348 в схемы автоматического регулирования подачи регенераторного воздуха или топлива способствует значительному улучшению теплового режима печи, выражающемуся в улучшении условий горения топлива и выделяющихся из металла газов. Получающийся при этом экономический эффект в виде сокращения расхода топлива и продолжительности плавки за короткий срок компенсирует первоначальные затраты на приобретение и монтаж газоанализаторов и изготовление и монтаж газоотборных и очистных устройств.

На больших мартеновских печах заводов черной металлургии устанавливаются два газоанализатора: по одному у каждой головки печи. Однако при недостатке приборов можно ограничиться установкой на печи одного газоанализатора, подавая к нему продукты горения через переключатель, электрически связанный с узлом реверсирования пламени. Такая схема была успешно осуществлена на мазутной мартеновской печи одного из машиностроительных заводов.

В Советском Союзе автоматические газоанализаторы для определения содержания кислорода в продуктах горения т. е. со шкалой 0—10%, разрабатываются и выпускаются несколькими организациями: Центральной лабораторией автоматики «Энергочермет», СКБ Аналитического приборостроения АН СССР, ОКБА Государственного комитета Совета Министров СССР по химии, Всесоюзным теплотехническим институтом, ЦПКБ треста «Севзапмонтажавтоматика» и др. Было бы

весьма полезным провести сравнительные испытания газоанализаторов, разработанных этими организациями, в лабораторных условиях и непосредственно в мартеновском цехе металлургического завода.

Одновременно следует провести сравнительные испытания газоотборных и очистных устройств, также разработанных несколькими организациями.

По результатам испытаний должно быть отобрано все лучшее из имеющихся разработок и на этой основе организовано серийное производство газоанализаторов и вспомогательных устройств.

Наряду с газоанализаторами для определения кислорода, что является, как уже отмечалось, главным, металлурги ждут от приборостроительной промышленности массового производства автоматических газоанализаторов для определения CO_2, CO, H_2 и паров воды в продуктах горения. При этом во всех случаях желательно использовать малогабаритные показывающие приборы с записью в прямоугольных координатах.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. З. Белицкий. «Сталь». 1953. № 3. С. 252.
2. И. З. Белицкий. «Кислород». 1958. № 2. С. 34.
3. Н. И. Топерверх, М. Я. Шерман. Теплотехнические измерительные и регулирующие приборы.— Металлургиздат. 1956.

М. Д. ЛИБЕРМАН

Лисичанский филиал ОКБА Государственного комитета
Совета Министров СССР по химии

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АНАЛИЗАТОРОВ КАЧЕСТВА В СИСТЕМАХ АВТОМАТИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ АЗОТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В Лисичанском филиале ОКБА на базе проведенных в течение 1956—1960 гг. работ по автоматизации производств азотной промышленности накоплен известный опыт в вопросах использования анализаторов качества в системах автоматического управления непрерывными и крупнотоннажными химическими процессами. Этот опыт позволяет сделать некоторые предварительные выводы. Прежде всего они относятся к основным направлениям использования автоматических анализаторов.

ДВА НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АВТОМАТИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРОВ

Структура любой системы управления непрерывным химическим производством может быть изображена схемой (рис. 1), в которой легко различаются две части:

а) комплекс замкнутых контуров регулирования (регуляторов), обеспечивающих стабилизацию процесса на каком-то заданном режиме;

б) систему контроля и выбора заданий для регуляторов, обеспечивающих максимальную эффективность процесса.

Функции первой части ясны и не требуют уточнения. По второй части системы надо дать некоторые разъяснения.

Технико-экономическая эффективность химико-технологического процесса определяется затратами сырья и энергии, потерями сырья в процессе, качеством продукта на выходе и производительностью обору-

дования. Все эти величины являются функциями величин регулирующих воздействий, причем если измерения одних имеют положительный знак, то других — отрицательный, что приводит к появлению минимумов на кривых эффективности.

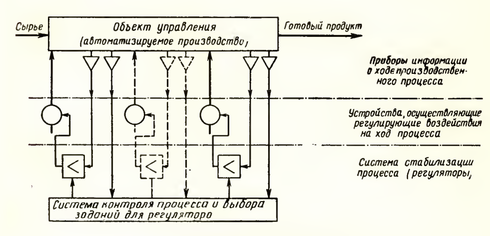


Рис. 1. Структурная схема системы автоматического управления

На рис. 2 приведена для иллюстрации картина изменения некоторых из этих составляющих эффективности для процесса очистки газовой смеси от углекислоты методом абсорбции углекислоты водой при неизменных прочих условиях процесса. Если условия (например, температура, барометрическое давление, состав исходного сырья, состояние оборудования и т. п.) изменяются, то изменяется и ход кривых эффективности. Это положение поясняется на рис. 3.

Задачей второй части системы управления является выбор такого значения регулирующего воздействия (или задания регулятора), кото-

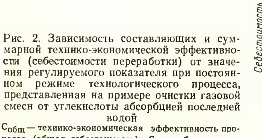
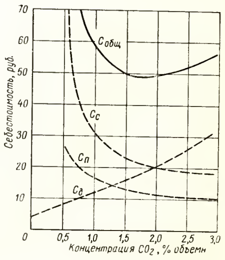


Рис. 2. Зависимость составляющих и суммарной технико-экономической эффективности (себестоимости переработки) от значения регулируемого показателя при постоянном режиме технологического процесса, представленная на примере очистки газовой смеси от углекислоты абсорбцией последней водой

$C_{общ}$ — технико-экономическая эффективность процесса (общая себестоимость); $C_с$ — себестоимость сырья и энергии; $C_п$ — себестоимость потерь сырья; $C_д$ — себестоимость дополнительная (дополнительные затраты), зависящая от качества переработки (качества продукта)



рое обеспечивало бы выход режима на оптимум при всех возможных изменениях условий процесса. Применительно к взятому в качестве примера процессу абсорбции требуются минимум два анализатора: анализатор качества продукта на выходе и анализатор потерь продукта с отработанным абсорбентом или с отходящими газами.

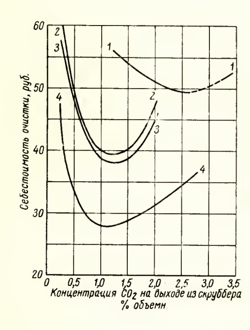


Рис. 3. Изменение кривых суммарной технико-экономической эффективности (себестоимости) процесса очистки газовой смеси от углекислоты абсорбцией последней водой от регулируемого показателя (остаточной концентрации углекислоты в газовой смеси) при различных расходах и температурах газа

1—расход 10 000 $м^3/ч$, температура 32°C; *2*—расход 9000 $м^3/ч$, температура 19,3°C; *3*—расход 10 000 $м^3/ч$ температура 19,3°C; *4*—расход 11 000 $м^3/ч$, температура 11°C

Отсюда вытекают два направления использования автоматических анализаторов:

а) в качестве измерительно-командных устройств замкнутых систем регулирования, т. е. для стабилизации процесса;

б) в качестве источников информации, необходимой для контроля и выбора наиболее эффективного режима технологического процесса.

Значимость каждого из этих двух направлений можно характеризовать следующими примерами. Из исследованных нами более 40 процессов только в шести случаях (стабилизация состава циркуляционного газа в процессах синтеза аммиака и метанола, стабилизация состава газа в оксо-синтезе и др.) использование анализаторов для регулирования было правильным решением, обеспечивающим требуемое качество стабилизации процесса. Во всех остальных процессах качественная стабилизация режима обеспечивалась регулированием по иным параметрам: давлению, температуре и т. д.

Примером целесообразного применения анализаторов для регулирования может служить монтируемая схема комплексной автоматизации аммиачного производства. В ней содержится около 400 измерительных устройств, в том числе 51 точка автоматического анализа состава, из которых только 14 используются для целей автоматического регулирования.

Таким образом, для крупнотоннажного производства основным является использование анализаторов в системах контроля и выбора режима производственных процессов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРОВ В КАЧЕСТВЕ РЕГУЛЯТОРОВ

Специфической особенностью объектов азотной промышленности, характерной и для ряда других отраслей (например нефтехимической, сахарной и т. д.), является значительная ёмкость объектов. Почти все исследованные нами объекты (колонны синтеза, абсорберы, колонны ректификации и т. д.) имеют динамические характеристики, хорошо описываемые уравнениями 2—3 порядка с постоянной времени порядка 8—12 *мин* и более.

Наличие больших постоянных времени предопределяет малую скорость изменений параметра, а следовательно, и качества продукта. Поэтому для названных объектов вполне допустима замена непрерывного анализатора в системе регулирования дискретным.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРОВ В СИСТЕМАХ КОНТРОЛЯ И ВЫБОРА РЕЖИМА

Система стабилизации режима с применением анализаторов обеспечивает, как правило, поддержание качества продукта на заданном уровне с требуемой точностью при неизменных внешних условиях протекания процесса. Изменение же условий протекания процесса, в частности внешних, может привести к изменению регулируемого качества, и к смещению оптимума, в связи с чем возникает задача контроля и корректирования режима.

Чтобы выяснить особенности применения анализаторов для контроля и выбора режима, необходимо проанализировать характер изменения условий, прежде всего внешних. Основной особенностью внешних воздействий является их медленное изменение во времени. Так, для рассмотренного выше примера — процессов абсорбции — одним из важнейших и наиболее подвижных внешних воздействий является температура абсорбента, изменения которой связаны с суточными и сезонными колебаниями температуры окружающего воздуха.

Статистический анализ показал, что с вероятностью 99% суточные колебания температуры абсорбента не могут превышать ± 4°C. При этом максимальная скорость изменения остаточного содержания абсорбируемого продукта на выходе составляет не более 2—3% шкалы прибора в час, т. е. при обычной погрешности анализатора $\pm 2{,}5$% (отн.) измерения не имеет смысла производить чаще, чем один раз в час.

Изменения таких воздействий, как барометрическое давление и состав исходных продуктов, также происходят очень медленно. Еще медленнее происходит изменение состояния оборудования.

Рассмотренный пример типичен для процессов азотной промышленности и позволяет сделать вывод о нецелесообразности непрерывного аналитического контроля в системах выбора и корректирования режима и о необходимости широкого внедрения обегающих систем анализа.

Проведенные опыты по использованию автоматического многоточечного газового переключателя, обеспечившего контроль шести объектов одним газоанализатором, подтвердили целесообразность такого решения.

ПРОБЛЕМА НАДЕЖНОСТИ

В связи с развитием комплексной автоматизации непрерывно возрастает количество средств автоматизации, приходящееся на одного оператора, которое доходит до 100—300 единиц.

Поэтому надежность средств автоматизации становится основным условием дальнейшего увеличения производительности труда. Вместе с тем, надежность является одним из основных технических параметров аппаратуры, не менее важным, чем ее метрологические или динамические свойства.

До последнего времени надежность прибора рассматривалась как субъективный показатель, не имеющий количественной меры.

В Лисичанском филиале ОКБА в течение 1959—1960 гг. был проведен ряд работ по экспериментальному исследованию надежности промышленных средств автоматизации, в том числе и газоанализаторов. Сравнение различных методов анализа надежности показало, что наиболее простой и универсальной мерой надежности для средств автоматизации непрерывных химических процессов является среднее время безотказной работы T_0, выражаемое в сутках и получившее в теории надежности наименование «среднее время наработки на один отказ». Можно также пользоваться обратной величиной — средней частотой отказов, имеющей размерность 1/сутки. Среднее время наработки на один отказ является статистической оценкой надежности и поэтому должно дополнительно характеризоваться величиной достоверности $P\%$ и погрешности определения $\pm\delta\%$.

Введение и нормирование для всех приборов такой единицы позволяет рассчитывать надежность различных систем управления по надежности отдельных приборов и проектировать необходимый резерв, определять количество операторов и ремонтного персонала и необходимый парк запасных приборов исследовать приборы на надежность и изыскивать пути ее повышения, решать вопросы организации эксплуатации и т. д.

В таблице приведены экспериментальные данные, полученные на Лисичанском химическом комбинате, наглядно показывающие, что надежность газоанализаторов почти на порядок ниже обычных промышленных приборов.

Показатель надежности работы различных приборов

Группа приборов	Место установки	Показатели надежности*	
		среднее время наработки на отказ T_0, сутки	погрешность определения $\pm\delta$, %
Механические приборы (ДП-278, 410, ДПЭ6, МГ-410 и др.)	Кислотно-солевое производство	430	50
Электронные мосты и потенциометры (ЭПП-0,9, ЭПД-12, 32,	Производство спиртов	180	26
ЭМД-232 и т. п.)	Аммиачное производство	90	33
Газоанализаторы	То же	25	48

* Достоверность результатов $P=90\%$.

Одной из причин такой низкой надежности газоанализаторов является неудовлетворительная практика обычного ограничения производственных испытаний малым сроком и небольшим количеством испытываемых приборов.

Полученные экспериментальные данные показывают, что рассеяние значений времени безотказной работы для приборов велико и приближается к закону равномерной плотности. Рассчитанная для этого случая зависимость объема производственных испытаний (по количеству наблюдаемых отказов) от требуемой точности и достоверности результата представлены на рис. 4.

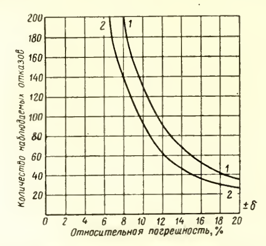


Рис. 4. Зависимость необходимого объема испытаний по числу наблюдаемых отказов от требуемой точности и достоверности результата

1 — достоверность $P=95\%$; *2* — достоверность $P=90\%$

Как видно из кривых, даже для получения результата с достоверностью 90% и погрешностью ±10% необходимо иметь 100 отказов. При сроке безотказной работы, например, в 3 месяца, объем испытаний должен составить 300 приборомесяцев. Только в этом случае можно гарантировать определенную величину надежности.

Изложенные выше соображения говорят о том, что назрела серьезная необходимость ввести нормируемые требования и начать серьезную работу по исследованию и повышению надежности анализаторов качества с привлечением к этой работе широкого круга специалистов. Одним из возможных вариантов организации такой работы может служить пример предприятий Горьковского совнархоза, создавших на всех радиозаводах специальные лаборатории надежности.

СОДЕРЖАНИЕ

Раздел I

ТЕПЛОВЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ

Раздел II

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ

Раздел III

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ

Раздел IV

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ

Раздел V

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

(Серия ТС—9)

Редактор ЦИНТИ *Т. Б. Троицкая* Корректоры *Т. П. Сосновская, Н. А. Ефремова*
Техн. редактор *Н. И. Кобяков*

Т-08355. К печати 21/VII-61 г. Объем 37,5 п. л., уч.-изд. л. 44,45. Форм. 60×92 1/16
Тираж 5100. Цена 3 р. 62 к. с учетом сбытовых и почтовых расходов. Подписное. Зак. 235

Тип. ЦИНТИЭЛЕКТРОПРОМ. Москва Е-123, 2-й Плехановский туп., 12